

Paavo Porri

Fischer–Tropsch-tuotteiden erotus

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikka

Insinöörityö

22.8.2017

Tekijä(t) Otsikko	Paavo Porri Fischer–Tropsch-tuotteiden erotus
Sivumäärä Aika	34 sivua + 5 liitettä 22.8.2017
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Bio- ja kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Kemiantekniikka
Ohjaaja(t)	Lehtori Timo Seuranen Tutkija Christian Frilund
<p>Fischer–Tropsch-synteesi on katalyyttinen prosessi, jolla voidaan tuottaa erilaisia kiinteitä ja nestemäisiä hiilivetyjä. Prosessi on kehitetty jo 1920-luvulla, mutta teollisen mittakaavan sovelluksia on vain harvoja. Synteesissä voidaan käyttää myös uusiutuvia raaka-aineita, mikä on osin lisännyt kiinnostusta tekniikan kehittämistä kohtaan.</p> <p>Insinööritöön aiheena oli Fischer–Tropsch-synteesin tuotteiden erotusmenetelmät. Kirjallisen osan tavoitteena oli luoda katsaus Fischer–Tropsch-vahojen erotus- ja luokittelumenetelmiin. Vahat koostuvat öljyä raskaammista hiilivedyistä, joten niiden erotustekniikat poikkeavat toisistaan. Vahojen fraktiointia on käsitelty kirjallisuudessa verrattain vähän.</p> <p>Työn kokeellisessa osassa tislattiin VTT:n mobiilisynteesikontissa tuotettua synteettistä Fischer–Tropsch-öljyä. Tavoitteena oli erotella öljynäyte kevyempään ja raskaampaan fraktioon sekä tarkastella erotuksen terävyyttä ja näytteen käyttäytymistä erotuksen edetessä. Kevyemmän ja raskaamman fraktion raja asetettiin niin, että dodekaani oli kevyemmän fraktion raskain komponentti. Dodekaanin korkean kiehumispisteen takia tislauksen suoritettiin alipaineessa. Erotuksen onnistumista ja näytteiden koostumusta arvioitiin kaasukromatografisen analyysin avulla. Lisäksi työssä analysoitiin kaupallisen parafiiniöljyn ja valkovase-liinin koostumusta analyttisin keinoin.</p> <p>Öljynäytteen tislaminen onnistui melko hyvin. Kokeellisessa toiminnassa ilmeni haasteita, mutta erotuksen voidaan katsoa onnistuneen. Prosessin käyttäytymisestä tehtiin havain-toja, jotka ovat yhteneviä kirjallisuuden kanssa.</p>	
Avainsanat	Fischer–Tropsch, vahat, tislaminen, synteettinen öljy

Author(s) Title	Paavo Porri Separation of Fischer–Tropsch Products
Number of Pages Date	34 pages + 5 appendices 22 August 2017
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Chemical Engineering
Specialisation option	Chemical Engineering
Instructor(s)	Timo Seuranen, Lecturer Christian Frilund, Research Scientist
<p>Fischer–Tropsch synthesis is a process used to produce different kinds of solid and liquid hydrocarbons. It was originally developed in 1920's in Germany. While it was utilized in wartime efforts, the industrial applications remain rare. Renewable materials can be used as raw materials to produce products ranging from gasoline to waxes. It may have helped to spark interest in developing the process.</p> <p>The subject of this project was the separation methods of Fischer-Tropsch synthesis products.</p> <p>The practical part of the thesis project consisted of distillation and analysis of a synthesis oil sample. The behavior of the distillation bottom was also observed. The sample was acquired from MOBSU-synthesis unit. Separation was arranged so that the heaviest component of the distillate was dodecane. Due to relatively high boiling point of dodecane, the distillation was conducted at lowered pressure. The samples were subjected to gas chromatographic analysis in order to observe the achieved separation sharpness. Commercial paraffin oil and white petrolatum were also analyzed.</p> <p>The theoretical part of the thesis project examined the various techniques of wax fractionation. Characterization methods and standards were also explored. There is a relatively small amount of literature concerning wax fractionation. Methods employed in liquid hydrocarbon separation are covered more widely.</p> <p>The practical part of this thesis project succeeded fairly well. Challenges in distillation provided valuable insight into hydrocarbon separation and experimental work in general. The results were in line with literature. In the theoretical part, noteworthy processes, characterization methods and standards are presented.</p>	
Keywords	Fischer–Tropsch, wax, distillation, synthetic oil

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Vahat	2
3	Parafiiniöljyt	5
4	Vahojen luokittelu	6
4.1	Luokittelumenetelmät	6
4.2	Luokittelu käyttötarkoituksen perusteella	9
4.3	Standardit	10
5	Erotusmenetelmät	11
5.1	Tislausmenetelmät	11
5.2	Liutotinmenetelmät	13
5.3	Sulakiteytys	16
6	Teollisuus	19
7	Fischer–Tropsch-öljyn tislaminen	21
7.1	Tislaamisen valmistelu	21
7.2	Öljynäytteen tislaminen	25
8	Kaasukromatografinen analyysi	28
9	Yhteenveto	30
	Lähteet	32

Liitteet

Liite 1. Kaasukromatografien metodi

Liite 2. FT-öljyn tislausalutteen ja tisleen (0,2 bar) kromatogrammit

Liite 3. Valkovaseliinin kromatogrammi

Liite 4. Parafiiniöljyn kromatogrammi

Liite 5. FT-öljyn tislausalutteen ja tisleen (0,05 bar) kromatogrammit

Lyhenteet

FT	Fischer-Tropsch synteesi. Katalyyttinen reaktio, jossa syntetisoidaan erilaisia hiilivetyjä.
SPD	Short path distillation. Tislausmenetelmä, jossa hyödynnetään vakuumia ja ohutfilmitekniikkaa.
ASTM	Kansainvälinen standardisoimisjärjestö, entinen American Society for Testing and Materials.
DGF	Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft. Saksan rasvatieteiden järjestö.
NMR	Nuclear magnetic resonance, ydinmagneettinen resonanssispektroskopia. Molekyylien rakenteiden tutkimusmenetelmä.
NIR	Near infrared, lähi-infrapunaspektroskopia. Spektroskopiamenetelmä, jossa käytetään noin 0,8–2,5 µm:n aallonpituutta.
DSC	Differential scanning calorimetry, differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria. Aineen termisten muutosten tutkimusmetodi.

1 Johdanto

Fossiloituneiden eliöiden jäänteet ovat sitoneet valtavia määriä auringon fuusioenergiaa tiiviiseen muotoon, hiilivedyiksi. Keksiessään yhä hienostuneempia tapoja hyödyntää muodostuneita hiilivetyjä ja niiden sisältämää energiaa ihmiskunta on vapauttanut inhimillisiä resursseja fyysisistä ponnisteluista toisenlaisiin tehtäviin. Polttomoottorin keksiminen ja nestemäisten hiilivetyjen yhä laajempi hyödyntäminen on siivittänyt ihmisen kuuhun asti, puhumattakaan laajemmista seurauksista yhteiskunnan järjestymisen ja toiminnan saralla.

Viime vuosikymmenten aikana fossiilisten hiilivetyjen hyödyntämisen varjopuoli on valjennut. Rikki- ja typpiyhdisteiden sekä hiilidioksidin pitoisuudet ilmakehässä ja ehtyvien raaka-ainevarantojen tavoittelu kuormittavat ympäristöä sekä vauhdittavat ilmastonmuutosta. Ihmiskunnan siirtyessä kohti vähäpäästöistä maailmaa on tarpeen kehittää energiainfrastruktuuria vastaamaan tulevaisuuden tarpeita. Ydin-, aurinko-, tuuli- ja vesivoima ym. lähteet pystyvät vastaamaan sähköverkon käyttäjien energian kulutukseen, mutta hiilivetyjä hyödynnetään pelkkää sähköntuotantoa laajemmilla tavoilla. Tieliikenne sekä laivat ja lentokoneet tarvitsevat suurissa määrin nestemäisiä polttoaineita. Useat eri teollisuuden haarat, kuten elintarvike-, lääke- sekä kosmetiikkateollisuus, käyttävät hiilivetyjä raaka-aineina.

Luonnossa esiintyvien hiilivetyjen korvaamiseksi tarvittava teknologia on tunnettu jo lähes sadan vuoden ajan. Franz Fischer ja Hans Tropsch kehittivät 1920-luvulla prosessin hiilivetyjen syntetisoimiseksi synteetikaasusta. Prosessia on käytetty teollisessa mittakaavassa toisen maailmansodan aikaan Saksassa, ja 1950-luvulta tähän päivään asti lähinnä Etelä-Afrikassa.

Suurten teollisten reaktoreiden lisäksi nyt pyritään kehittämään myös tehokkaita pienen mittakaavan synteetilaitteistoja esimerkiksi hajautetun tuuli- tai aurinkoenergian varastointia varten. VTT:n ja Lappeenrannan teknillisen yliopiston Neo-carbon Energy -projektin SOLETAIR-spin-off-projektissa demonstroidaan kompaktin Fischer–Tropsch-synteesin integroimista paikalliseen vedyn ja hiilidioksidin tuotantoon. Pilottilaitteisto käsittää saksalaisen Ineratecin mikrokanavareaktorin ja VTT:n kehittämän elektrolyyserin ja hiilidioksidin erotuslaitteiston.

Tässä insinööriyössä tutkittiin kokeellisesti Fischer–Tropsch-synteesiöljyn fraktioimista tislaamalla. Öljynäytteet saatiin SOLETAIR-pilottilaitteiston tuotevirrasta. Kokeellinen osuus suoritettiin Metropolian laboratoriossa Myyrmäessä. Tarkoituksena oli tutkia synteesiöljyn erotusterävyuden tarkkuutta, sekä tislausalitteen käyttäytymistä seoksen väkevöityessä. Tislausalitteen lisäksi analysoitiin kaupallisen parafiiniöljyn ja valkovaselii-
nin kemiallista rakennetta. Työn kirjallisessa osassa selvitettiin synteettisten vahojen karakterisointi- ja fraktiointimenetelmiä. Työ tehtiin Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy:lle.

2 Vahat

Vahat on löyhästi määritelty aineryhmä. Tyypillinen vaha koostuu useiden komponenttien sekoituksesta, ja kemiallisen monimuotoisuuden takia vahoja luokitellaan usein fyysikaalisten ominaisuuksien perusteella. Vahat voidaan jakaa luonnollisiin ja synteettisiin vahoihin. Luonnollisiin vahoihin luetaan fossiilisten hiilivetyjen lisäksi eläin- ja kasvipäriset vahat, jotka koostuvat pääasiassa vahaestereistä, rasvahapoista, pitkäketjuisista alcoholeista ja ketoneista. Luonnollisia vahoja ovat esimerkiksi mehiläisvaha, bakteeriperäiset vahat ja ligniittivaha. Synteettisiin vahoihin luetaan muun muassa Fischer–Tropsch-vahat, polyetyleenivahat ja synteettiset ester- ja amidivahat. (Leray 2006: 1–5, 15–16; Wolfmeier ym. 2003: 137.)

Mikrokiteisiä vahoja saadaan raakaöljyn vakuumistislauksen alitteesta. Ne sisältävät n-alkaanien lisäksi huomattavia määriä isoalkaaneja, sykloalkaaneja ja alkyyliyhmiä sisältäviä aromaattisia yhdisteitä. Mikrokiteisten vahojen kiderakenne johtuu isomeerien ki-
teytymistä estävästä vaikutuksesta. Niiden sulamispiste ja viskositeetti ovat yleensä parafiinivahojakin korkeampi, niiden väri on tummempi ja ominaisuuksien vaihteluväli suurempi. (Wolfmeier 2003: 171; Leray 2006: 13.)

Makrokiteisiä vahoja kutsutaan myös parafiinisiksi vahoiksi. Parafiiniset vahat koostuvat lähinnä suoraketjuisista n-alkaaneista, joiden hiiliatomien lukumäärä vaihtelee noin 16 ja 50:n välillä. Lisäksi parafiinivahat sisältävät yleensä pieniä määriä isoalkaaneja sekä sykloalkaaneja. FT-vahat sisältävät hyvin vähän isoalkaaneja fossiilisiin vahoihin verrattuna, ja ne eivät sisällä aromaattisia hiilivetyjä. Vahojen sisältämä öljy koostuu pääosin isoalkaaneista. (Totten ym. 2003: 531; Zaky ym. 2007: 913; Lynch 2008: 268, 355.)

Parafiinisten vahojen reaktiivisuus on erittäin matalaa. Hapettumista voi esiintyä korkeissa lämpötiloissa ja katalyyttisten metallien läsnä ollessa. Vahoja voidaan myös kloorata, krakata ja dehydrata. Vahamaisten lopputuotteiden valmistamisen lisäksi vahoja krakataan kevyemmiksi hiilivedyiksi polttoainekäyttöön. Vahoja voidaan myös hyödyntää slurrypetinä valmistettaessa kevyempiä hiilivetyjä (Torkkeli 2016: 8). Vahat eivät ole vesiliukoisia, mutta liukenevat hieman alifaattisiin alkoholeihin ja eettereihin. Ne liukenevat hyvin muun muassa bentseeniin, tolueeniin ja ksyleeniin. (Wolfmeier 2003: 160.)

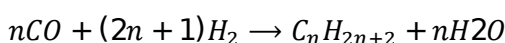
Parafiinivahojen kiderakenteiden kirjo on suuri. Alkaanit muodostavat hiilivetyketjun hiiliatomien määrästä riippuen erilaisia kidehiloja. Parittomasta määrästä hiiliatomeja muodostuvat alkaanit välillä C_{19} – C_{29} muodostavat ortorombisia kidehiloja. Parillisen hiililuvun alkaanit välillä C_{18} – C_{26} muodostavat trikliinisiä, ja välillä C_{28} – C_{36} monokliinisiä kidehiloja. Parafiineilla C_{20} – C_{36} on kiderakenteen transitiopiste, joka sijaitsee yleensä noin 2–5 astetta sulamis-jähmettymispistettä alhaisemmassa lämpötilassa. Transitiopisteessä tapahtuvassa kidehilan rakenteen muutoksessa vapautuu tai sitoutuu lämpöenergiaa. Ilmiötä on havainnollistettu kuvassa 1. Lämpöenergian määrä ei kasva lineaarisesti hiiliketjun kasvaessa, joten tarkasteltaessa peräkkäisiä alkaaneja havaitaan latentin sulamislämmön fluktuaatioita. Sulamislämmön vaihtelut häviävät alkaanien hiiliatomien määrän lähestyessä neljäkymmentä, tai vahan öljypitoisuuden kasvaessa (Jayalakshmi ym. 1999: 844). (Totten ym. 2003: 533–536.)



Kuva 1. Parafiinivahan kiderakenteen muutos.

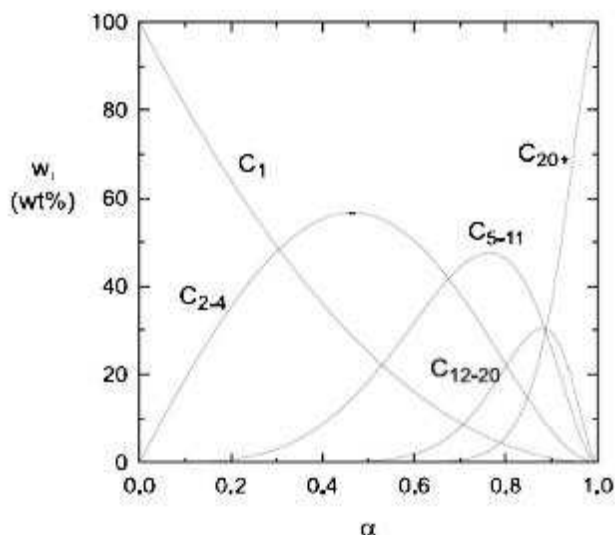
Fischer–Tropsch vahat

Fischer–Tropsch-synteesi on katalyyttinen prosessi, jossa synteesikaasun sisältämistä hiilimonoksidista ja vedystä polymerisoidaan erilaisia hiilivetyjä. Suoraketjuisten hiilivetyjen lisäksi prosessissa syntyy muun muassa alkoholeja, happoja ja ketoneja (Tuuttila 2010: 8). Synteesikaasua voidaan tuottaa usein eri tavoin sekä fossiilisista että uusiutuvista lähteistä. FT-synteesissä käytettävän synteesikaasun on oltava erittäin puhdasta katalyyttien myrkyttymisen ehkäisemiseksi. (Tuuttila 2010: 4–5.) Yksi prosessin pääreaktioista



tuottaa alkaaneja (de Klerk 2011: 73).

Synteesistä saatavan lopputuotteen hiiliketjujen pituusjakaumaa, eri komponenttien selektiivisyyttä ja synteesikaasun konversiota voidaan ohjata lämpötilan ja paineen säätelyn lisäksi syötön kompositiolla sekä käytetyllä katalyytillä. FT-prosessit jaetaan yleensä matalan lämpötilan prosesseihin (noin 200–250 °C) ja korkean lämpötilan prosesseihin (noin 300–350 °C). Kaupallisissa prosesseissa käytetään 20–40 baarin paineita (Gorimbo ym. 2017: 2). Hiiliketjujen pituusjakauman muodostuminen noudattaa pääsääntöisesti Anderson–Schulz–Flory-jakaumaa (ASF-jakauma). Pituusjakauman ja katalyytistä riippuvan ketjunkasvun todennäköisyyden välillä on todettu olevan selkeä yhteys. Kuvassa 2 on esitetty ideaalisen ASF-jakauman mukainen FT-lopputuotteiden jakauma massaprosenttina (wt %) ketjunkasvun todennäköisyyden (α) funktiona. Kuvasta nähdään, kuinka ketjunkasvun todennäköisyyden kasvaessa tuotejakauma siirtyy kohti pidempiä hiiliketjuja. (de Klerk 2011: 83–84; Tuuttila 2010: 5, 9.)



Kuva 2. FT-tuotteiden ASF-jakauma (Olusola ym. 2012).

Fischer–Tropsch-vahoilla tarkoitetaan Fischer–Tropsch-synteesistä saatavia raskaampia tuotteita. FT-vahat ovat rakenteeltaan makrokiteisiä. Niiden keskimääräiset moolimassat ovat noin 400–700 g/mol. Alemman keskimääräisen moolimassan vahoja markkinoidaan pehmeinä vahoina, ja ylemmän moolimassan vahoja kovina vahoina. FT-vahojen moolimassajakaumat ovat fossiilisten vahojen vastaavia kapeampia, ja näin ollen sulamispisteet ovat tarkemmin määriteltävissä. Kapean moolimassajakauman takia FT-vahojen sulan viskositeetti on verrattain alhainen. Tyypillinen FT-vahan tiheys on noin 0,94 g/cm³, ja dynaaminen viskositeetti < 20 mPa*s (120 °C). Vahojen sulamispisteet, sulan viskositeetti ja kovuus nousevat komponenttijakauman siirtyessä kohti pidempiä alkaaniketjuja. (Wolfmeier ym. 2003: 140, 178–179.)

3 Parafiiniöljyt

Parafiiniöljyt (paraffin/white/mineral oil) ovat nestemäisiä hiilivetyjä, jotka ovat erittäin puhtaita rikki-, typpi- ja aromaattisten yhdisteiden suhteen. Puhtaudesta johtuen parafiiniöljyä voidaan käyttää elintarvike- ja lääketeollisuudessa. Tiheydeltään ne ovat noin 0,8–0,9 kg/dm³, ja kinemaattiselta viskositeetiltaan noin 160–220 mm²/s. Fossiiliset parafiiniöljyt koostuvat lähinnä iso- ja sykloalkaaneista, synteettiset parafiiniöljyt isoalkaaneista. Synteettisten parafiiniöljyjen molekyylien hiilien lukumäärät ovat noin 20–35 kappaletta. Teknisen laadun parafiiniöljy määritetään Saybolt-väritestillä sekä UV-säteilyn absorbanssia mittaamalla. Yhdysvalloissa elintarvike- ja lääketeollisuuden käyttämän

parafiiniöljyn täytyy edellä mainittujen testien lisäksi läpäistä ASTM D565 -testi (carbonizable substances) ja olla tiheydeltään sekä viskositeetiltaan standardien mukaista. (Lynch 2008: 335–336, 343, 347.)

4 Vahojen luokittelu

4.1 Luokittelumenetelmät

Vahoja ei ole määritelty yleisesti hyväksytyllä ja tieteellisesti vahvistettavalla tavalla. Ne koostuvat yleensä useista moolimassaltaan ja isomerialtaan poikkeavista aineista. Vahan tarkan kemiallisen komposition määrittäminen on vaikeaa. Vahojen erottaminen fyysikaalisin kriteerein samankaltaisista aineryhmistä, kuten rasvoista, hartseista ja polymeereistä, on usein epäselvää, joten luokitteluun käytetään myös aineen käyttötarkoitukseen perustuvia tapoja. (Wolfmeier ym. 2003: 137.)

DGF:n (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft) määritelmän mukaan vahat ovat yläkäsite aineille ja seoksille jotka täyttävät seuraavat kriteerit:

- Vahalla täytyy olla sulamispiste yli 40 °C.
- Vahasulan dynaaminen viskositeetti ei saa ylittää 10 Pa*s lämpötilassa, joka on 10 °C sulamispistettä korkeampi.
- Kiillotettavissa (polishable) pienen paineen alaisena sekä vahvasti lämpötilasta riippuva liukenevuus ja konsistenssi.
- 20 °C:n lämpötilassa vahan täytyy olla vaivattavissa (kneadable) ja koostumukseltaan kovasta hauraaseen sekä karkeasta hienokiteiseen, ulkomuodoltaan läpikuultavaa tai läpinäkymätöntä, mutta ei lastista tai nestemäistä.
- Yli 40 °C:n lämpötiloissa vahojen täytyy sulaa ilman molekyylien dekompositiota.
- Sulamispistettä korkeammissa lämpötiloissa viskositeetin tulee olla voimakkaasti lämpötilasta riippuvaista, eikä neste saa olla taipuvaista nauhamaisuuteen (stringiness).
- Vahojen tulee yleensä sulaa noin 50 °C–90 °C:n lämpötiloissa, poikkeuksellisten seosten sulamispiste voi olla jopa 200 °C.

- Palavan vahan liekki on yleensä nokeava.
- Vahat voivat muodostaa tahnoja ja ovat lämpö- ja sähköeristeitä. (Wolfmeier ym. 2003: 137.)

Suurin osa vahojen luokitteluun käytettävistä testimenetelmistä on määritelty ASTM-standardissa. Standardit ovat laajalti käytössä sekä fossiilisten että FT-vahojen valmistajilla. Erilaisten fysikaalisten ominaisuuksien mittaamiseen kehitettyjä standardisoituja testimenetelmiä on esitetty taulukossa 1 (Wolfmeier ym. 2003: 169).

Taulukko 1. Fysikaalisten ominaisuuksien testimetodit (Wolfmeier ym. 2003).

Ominaisuus	Metodi	
Sulamispiste (°C)	ASTM D 87	ISO 6244:1982
Jähmettymispiste (°C)	ASTM D 938	ISO 2207:1980
Kovuus (0,1 mm)	ASTM D 1321	DIN 51 579
Öljypitoisuus (%)	ASTM D 721	DIN ISO 2908
Viskositeetti ($\frac{mm^2}{s}$)	ASTM D 445/88	DIN 51 562
Tiheys ($\frac{kg}{m^3}$)	ASTM D 1298	DIN 51 757
Taitekerroin	ASTM D 1747	DIN 51 423
ASTM väri-indeksi	ASTM D 1500	DIN ISO 2049
Lovibond-väri	IP 17	
Saybolt-väri	ASTM D 156	DIN 51 411
Tuoksu	ASTM D 1833	

Jähmettymispiste (congealing point) on korkein lämpötila, jossa vaha alkaa vastustaa virtaamista. Vaha ei välttämättä ole jähmettymispisteessä kiinteässä faasissa, tarkempi pehmeys ja tuntuma riippuvat vahan kompositiosta. Esimerkiksi vaseliini on huoneenlämmössä geelimäistä, mutta ei virtaavaa.

Sulamispiste on toinen usein käytetty metodi parafiinisen vahan karakterisoimiseksi. Se määritetään usein ASTM D87 -testin jäähtymiskäyrällä esiintyvän tasaisen alueen mukaan. Käyrän tasainen alue johtuu edellä mainitusta kiinteä-kiinteäkiderakenteen muutoksen sulamislämmöstä. Muita ASTM-testejä käytetään mikrokiteisten ym. vahojen sulamispisteiden määrittämiseksi, mutta parafiinisten vahojen jäähtymiskäyrän erityispiirteiden vuoksi käytetään D87-testiä. (Leray 2006: 19.)

Kovuustesti ASTM D1321 mittaa standardissa määritellyssä konfiguraatiossa, kuinka syvälle tietyn painon alainen neula tai kartio uppoaa vahanäytteeseen (Leray 2006: 19). Pienenevä penetraatio indikoi näytteen keskimääräisen hiiliketjun pituuden kasvua.

Viskositeettitesti ASTM D445 mittaa vahan kinemaattisen viskositeetin. ASTM D88 mittaa enintään 99-asteisen vahan Saybolt-viskositeetin. Saybolt-viskositeettia käytetään, varsinkin Yhdysvalloissa, petrokemiallisten fluidien viskositeettia määritettäessä. (Leray 2006: 20.)

Öljypitoisuustestissä ASTM D721 tarkastellaan, kuinka suuri osuus vahanäytteestä liukenee metyylietyyliketoniin $-31,7\text{ }^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa. Testiä voidaan soveltaa näytteisiin jotka sisältävät korkeintaan 15 % öljyä (Leray 2006: 19–20). Öljypitoisuutta voidaan myös arvioida NMR-spektroskopian avulla. Palou ym. (2014) on esittänyt kritiikkiä ASTM-menetelmää kohtaan. Vaihtoehdoksi standarditestille on kehitetty kaasukromatografiaan ja NIR-spektroskopiaan perustuvia menetelmiä. (Standards & Publications 2017.)

Vahoja voidaan karakterisoida myös analyttisin keinoin. Vahojen ominaisuuksia voidaan arvioida hyödyntämällä ohutkerros-, kaasu-, ja korkean erotuskyvyn nestekromatografiaa. Myös massa- ja infrapunaspektroskopiaa käytetään. Jayalakshmin ym. (1999) mukaan alle 3 % öljyä sisältävien vahojen n-alkaanipitoisuutta voidaan arvioida tarkastelemalla kalorimetrisesti kiinteä-kiinteä-faasimuutoksen entalpian ja sulamisentalpian suhdetta. Tämä johtuu vahojen kiinteä-kiinteäfaasimuutoksen rajoittumisesta suoraketaisiin hiilivetyihin. Vahojen transitilämpötilojen rajoja, eli faasinmuutoksen alkamisen ja loppumisen välistä lämpötilaeroa mitataan DSC-kalorimetrillä. Raja-alueen leveyden perusteella voidaan arvioida vahan hiiliketjujen pituusjakauman laajuutta. Metodeihin liittyvä standardi on ASTM D4419. (Leray 2006: 19; Jayalakshmi ym. 1999.)

Tärkeimpiä vahojen kemiallisen koostumuksen määrittelemiseen käytettäviä testimeto-
deja ovat muun muassa tuhkapitoisuuden (ASTM D482) ja rikki-
pitoisuuden (ASTM D2622) määritykset. Wolfmeierin ym. (2003) mukaan DGF:n M-V9-metodi, joka hyödyn-
tää korkean lämpötilan kaasukromatografiaa, on eniten käytetty n-parafiinien ja isopara-
fiinien koostumuksen määrittämisessä. Sillä voidaan määrittää kvantitatiivisesti n- ja iso-
parafiinit noin kahdeksankymmeneen hiileen asti, ja hiiliketjujen pituusjakauma sekä pi-
tuusmaksimi. Verrattain yksinkertaisista seoksista voidaan määrittää kvalitatiivisesti n-

parafiineja urea-adduktion ja molekyylliseulojen avulla. Metodi on hidas, ja sen käyttökel-
poisuus heikkenee keskimääräisen moolimassan kasvaessa. (Palou ym. 2014: 957;
Oschmann ym. 1998: 134; Wolfmeier ym. 2003: 169.)

Vahat voidaan luokitella epäpuhtauksien määrän perusteella. Tämä luokittelu koskee lähinnä fossiilisia vahoja. Luokitteluperusteet ovat karkeita, ja vaihtelevat hieman lähteen mukaan. Slack-vahat sisältävät alkaanien lisäksi syklisiä ja aromaattisia yhdisteitä. Niiden öljypitoisuus on noin 5–25 %. Slack-vahat ovat pehmeitä, väriltään ruskeita, ja niillä ei ole puhtaampien parafiinien tapaista kiderakennetta. Öljyn suuren määrän takia jähmettymispiste, sulamispiste ja viskositeetti ovat alhaisia. Scale-vahojaa saadaan puhdistamalla slack-vahaa aromaattisista-, typpi- ja rikkiyhdisteistä. Ne eroavat slack-vahasta lähinnä vaaleamman värinsä puolesta fysikaalisten ominaisuuksien ollessa samankaltaisia. Raakavahoissa (deoiled slack/crude hard wax) suurin osa isoalkaaneista ja kevyimmistä vahamaisista komponenteista on poistettu. Raakavahat ovat kovia, jähmettymispisteeltään noin 60 °C. (Wolfmeier ym. 2003: 160–161.)

4.2 Luokittelu käyttötarkoituksen perusteella

Useat erilaiset teollisuudenalat käyttävät vahoja. Käyttötarkoituksen perusteella luokittelu tehdään usein luokittelevan tahon sisäisten määrittelyperusteiden mukaisesti. Tämä johtunee siitä, että usein käyttäjälle tärkeitä ominaisuuksia on vähän, ehkä vain yksi. Vahan sopivuuden voi määrittää esimerkiksi pinnoille levitettävän vahakerroksen ominaisuudet (kovuus, kiilto, mekaanisen rasituksen sietokyky) tai seoksen viskositeetin muokkaamiskyky. Näin ollen fysikaalisten ominaisuuksien lisäksi tapauskohtaiset, funktionaaliset vaatimukset ovat tärkeitä. Jotkin teolliset sovellutukset vaativat vahalta kaipaavaa moolimassajakaumaa (Crause & Niewoudt 2000: 4871). Taulukossa 2 on listattuna vahoja hyödyntäviä teollisuudenaloja. (Wolfmeier ym. 2003: 140.)

Taulukko 2. Vahojen käyttötarkoituksia. (Wolfmeier 2003: 140)

Käyttökohde	Sovellus/ tarkoitus
Liimat	viskositeetin säätely
Rakentaminen	Asfaltin lisäaine
Kynttilät	Raaka-aine, lämmönvastuksen säätely
Keramiikka ja metalli	Sintrauksen apuaine
Kosmetiikka	Voiteet, huulipunat, apuaineet
Elektroniikka	Eristeet
Räjähteet	Stabilisaatio
Elintarvikkeet	Purukumi, hedelmien ja juuston pinnoitus
Lääketeollisuus	Tablettien pinnoitus, muottien apuaine
Toimistotarvikkeet	Hiilipaperi, tulostimen värin apuaine
Maalit ja pinnoitteet	Pintakäsittely, mattaus
Paperi ja pahvi	Pintakäsittely
Muoviteollisuus	Voitelu, pigmentin apuaine
Kumiteollisuus	Pintakäsittely, apuaine

4.3 Standardit

Ruoka-aineiden kanssa kosketuksiin joutuvia parafiinivahoja säädellään eri markkina-alueiden standardeissa, kuten Yhdysvalloissa elintarvike- ja lääkeviraston Code of Federal Regulations, Euroopan unionissa FAO Food and Nutrition Paper, ja Yhdistyneissä kuningaskunnissa Hydrocarbons in Food Regulations (Wolfmeier ym. 2003: 168). Euroopan Vahaliitto (European Wax Federation) seuraa ja listaa useiden eri maiden vahojen käyttöön liittyvää lainsäädäntöä.

Esimerkiksi Yhdysvalloissa ruoka-aineiden kanssa kosketuksiin joutuvien synteettisten vahojen ominaisuudet on määritelty liittovaltion säädöksellä §175.250. Tähän ryhmään kuuluvat esimerkiksi hedelmien pinnoittamiseen käytettävät lisäaineet. Hyväksytyssä parafiinivahassa on korkeintaan 15 massaprosenttia komponentteja, joiden jähmettymispiste on alle 50 °C, öljypitoisuus alle 2,5 % ja ASTM E131-81a -testin mukainen absorbanssi alle 0,01. Jähmettymispiste ja öljypitoisuus määritellään standardeissa ASTM

D938-71 ja ASTM D721-56T. Jähmettymispisteraja koskee joitain laissa erikseen määritettyjä elintarviketyyppejä ja käyttöolosuhteita. Elintarvikkeiden pakkausmateriaaleissa käytettäviä FT-vahoja sisältäviä liima-aineita säädellään löyhemmin pykälässä §175.105. Purukumin valmistukseen käytettäviä FT-vahoja säädellään pykälässä §172.615. (Electronic Code of Federal Regulations 2017.)

Kosmetiikka- ja lääketeollisuudessa käytettävien vahojen standardit on määritelty ruoka-aineiden kanssa kosketuksiin joutuvien vahojen standardien tapaisesti useilla kansallisilla säädöksillä. Lisäksi käytössä on ylikansallisia standardeja kuten Euroopan farmakopea ja INCI-standardit. (Woflmeier ym. 2003: 168-169.)

5 Erotusmenetelmät

Erotusmenetelmien teoreettinen perusta rakentuu vahojen komponenttien termodynaamisten ominaisuuksien eroihin. Ominaisuuksien arvioimiseen voidaan käyttää tilanyhtälömalleja. Tilanyhtälöillä voidaan laskennallisesti ennakoida esimerkiksi vahojen höyrynpaineita, moolitilavuutta eri faaseissa ja liukoisuutta ylikriittisiin liuottimiin. Yhtälöissä tarvittavia kriittisiä suureita on saatavilla kirjallisuudessa erityisesti kevyemmille komponenteille. Raskaiden ($>C_{24}$) alkaanien fysikaalisia ominaisuuksia voidaan arvioida korrelaatioiden avulla. Vahojen ominaisuuksien laskemiseen on käytetty Redlich–Kwong (RK), Soave–Redlich–Kwong (SRK), Peng–Robinson (PR), Riazi–Mansoori (RM), 3M -tilanyhtälöitä. (Totten ym. 2003: 535–536.)

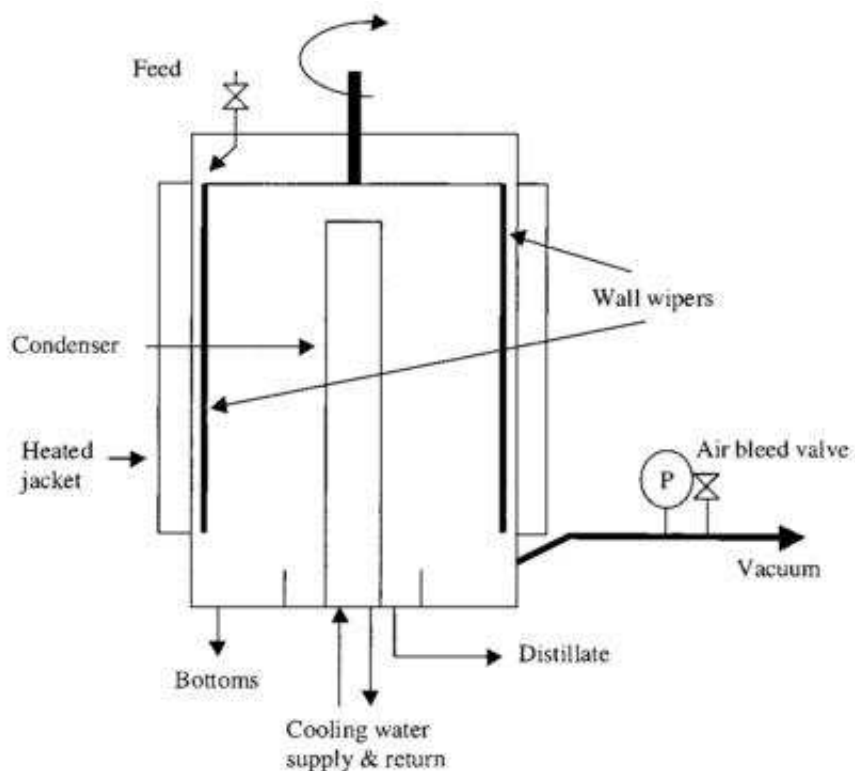
5.1 Tislausmenetelmät

Tislauksessa seoksen komponentit erotellaan toisistaan poikkeavien kiehumispisteiden perusteella. Vakuumitislauksen tekniikka perustuu aineen kiehumispisteen muutokseen paineen funktiona. Alentamalla kolonnin sisäistä painetta komponenttien kiehumispisteet laskevat. Öljyn vakuumitislauksessa käytetään yleensä noin 0,07–0,15 baarin painetta (Speight 2000: 6; Riazi 2005: 7).

Tislauskolonni koostuu tyypillisesti päällekkäisistä kiehutusastioista. Usein käytetään seulapohjia tai erilaisia täytekalpekerroksia. Pohjien alapuolella on kiehutin, jossa syötevirtaa tai panosta lämmitetään, jolloin höyry kulkee pohjien läpi kohti kolonnin huippua. Huipulla on lauhdutin, jossa kondensoitunutta höyryä voidaan johtaa osittain takaisin kolonniin tai tisesäiliöön. Kondensoitunut höyry virtaa nesteenä pohjien läpi alaspäin, jolloin neste- ja höyryfaasit ovat kontaktissa toistensa kanssa. (Seuranen 2016.)

Matalampia kiehumislämpötiloja hyödyntämällä vältetään hiilivetyjen krakkautuminen, eli hiili-hiilidosten katkeaminen (Riazi 2005: 7). Ilmanpaineessa tislatussa voidaan kiehuttimessa käyttää enintään noin 345 asteen lämpötilaa. Vakuumitislauksen avulla pystytään erottelemaan parafiineja joiden kiehumispisteet ilmanpaineessa ovat noin 425 °C. (Speight 2000: 2.)

Short path -tislaus on yhden erotusaskelen tislaustekniikka. SPD-kolonnin (short path distillation) rakenne poikkeaa perinteisestä tislaukskolonnista monin tavoin. SPD-kolonnissa ei ole seulapohjia, ja lauhdutin sijaitsee kolonnin sisällä. Syöttövirta tulee sisään kolonnin yläosasta, ja se ohjataan kolonnin lämmitetyille seinämille. Pyörivät, kolonnin sisäseinämiä pyyhkivät osat jättävät kolonnin seinämiin ohuen filmikerroksen, josta kevyemmän komponentit haihtuvat ja kondensoituvat lauhduttimessa. Metodi kehitettiin toisen maailmansodan aikaan termosensitiivisten materiaalien erottamiseen. Kuvassa 3 on esitetty SPD-kolonnin rakenteen perusperiaate. (Fischer & Bethge 1992: 405.)



Kuva 3. SPD-tislauskolonnin rakenne (Crause & Niewoudt 2000).

Myös SPD-tislauksessa hyödynnetään vakuumin alentamia kiehumispisteitä. Crausen ja Niewoudtin (2003) mukaan SPD-kolonneilla voidaan saavuttaa huomattavasti alhaisempi paine perinteiseen vakuumitisauskolonniin verrattuna. Näin ollen käyttölämpötilat voidaan pitää niin alhaisena, ettei lämmöstä johtuvaa vahan dekompositiota esiinny. Tästä johtuen SPD-tislaus on suosittu vahojen fraktioimistekniikka. Menetelmän käyttöä rajoittaa raskaampien alkaaniin korkeat kiehumispisteet. Erotuslämpötilat kohoavat voimakkaasti hiiliketjujen pituuden kasvaessa, mikä lisää kustannuksia. Tisleen keskimääräisen molekyylimassan noustessa jäähdytysveden on oltava lämmitettyä tisleen jähmettymisen ehkäisemiseksi, mikä myös nostaa kustannuksia. (Fischer & Bethge 1992: 405-409; Crause & Niewoudt 2000: 4872; Crause & Niewoudt: 2003: 53.)

5.2 Liuotinmenetelmät

Fraktioivassa kiteyttämässä lämmin nestemäinen vaha liuotetaan liuottimeen ja jäähdytetään halutun fraktion kiteytymislämpötilaan kaapimislaitteistolla varustetussa läm-

mönsiirtimessä. Seos suodatetaan vakuumisuodattimella, ja vahakakku pestään liuottimella. Suodatuslämpötilalla säädellään tuotefraktion sulamispistettä ja kovuutta. (Zaky ym. 2007)

Fraktioivassa kiteytysprosessissa käytettävän liuottimelta vaaditaan matalaa jäätymispistettä ja viskositeettia. Lisäksi liuottimen tulee olla liuottaa tehokkaasti öljykomponentteja, mutta heikosti vahakomponentteja. Vahojen erottamiseen tai öljyn poistoon käytetään n-metyylipyrrolidonia, etyyli- ja butyyliasetaattia, metyylietyyliketonin, tolueenin ja bentseenin yhdistelmää sekä metyyli-isobutyryliketonia. Usein käytetyssä kombinaatiossa tolueeni liuottaa vaha- ja öljykomponentit, ja metyylietyyliketoni saostaa seoksesta parafiinit. (Zaky ym. 2007: 213–214; Palou ym. 2014: 956.)

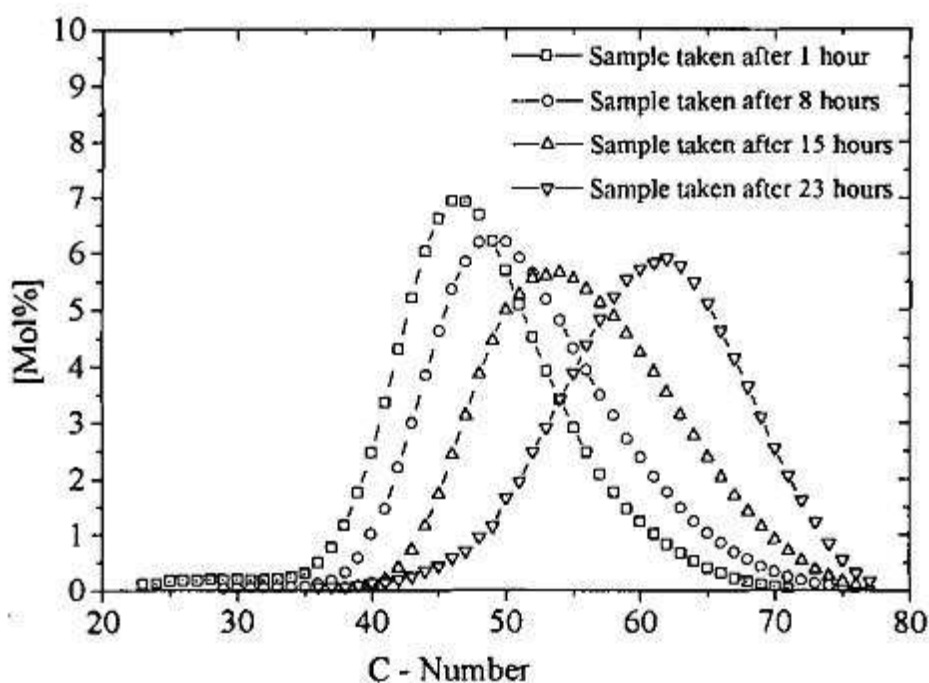
Useissa artikkeleissa ja kirjoissa fraktioiva kiteyttäminen mainitaan raakavahan iso- ja sykloalkaanien poistamisen yhteydessä. Fossiilinen raakavaha sisältää merkittäviä määriä öljyä ja muita epäpuhtauksia. Koska FT-vahat eivät juuri sisällä isomeerejä tai syklisiä hiilivetyjä, Zakyn ym. (2007) kokeellisten tulosten perusteella on vaikeaa arvioida tekniikan soveltuvuutta vahafraktioiden toisistaan erottamiseen.

Myös perkolaation soveltuvuutta vahojen erottamiseen raakavahasta on tutkittu. Perkolaatiossa kiinteistä vahakappaleista muodostuvan pedin läpi johdetaan liuotinvirta. Liuottimen syöttö tapahtuu kolonnin yläosasta, josta virta valuu pedin läpi painovoiman vaikutuksesta. Zakyn ym. (2011) mukaan perkolaatio soveltuu fraktioivaa kiteyttämistä paremmin parafiinisten vahojen erottamiseen raakavahasta. Menetelmän etuihin kuuluu, ettei uudelleenkiteyttämistä tai suodatusta tarvita. Perkolaatio ei sovellu öljyn poistamiseen kovista raakavahoista, koska tällöin liukenemista tapahtuu vain vahakappaleiden pinnoilla. (Zaky ym. 2007: 914–920.)

Ylikriittinen uutto on prosessi, jossa hyödynnetään ylikriittisen fluidin liuotusominaisuuksia. Esimerkiksi etaanin kriittinen lämpötila on noin 32 °C ja kriittinen paine 49 bar, ja hiilidioksidin 31 °C ja 74 bar. Prosessin etuihin lukeutuu liuottimen helppo ja kontaminaatiovapaa erottaminen liuotettavasta aineesta. Tislaukseen verrattuna ylikriittisessä uutossa käytettävät lämpötilat ovat huomattavasti matalampia, ja erotusrajat ovat muihin fraktioimismetodeihin nähden tarkempia. Crause ym. (2003) laskelmien mukaan ylikriittinen uutto on taloudellisesti kannattavin ja ympäristöystävällisin erotusprosessi, jos merkittävä osa syöttövahasta koostuu C₄₅-pituisia alkaaneja raskaammista komponenteista. (Crause & Niewoudt 2000; Crause & Niewoudt 2003.)

Crause ym. (2003) mukaan ylikriittisellä etaanilla on hiilidioksidia suurempi parafiinien liuotusteho samassa paineessa. Lisäksi etaanilla on mahdollista saavuttaa suurempi tiheysero liuotinfaasin ja liuotettavan faasin välille, mikä ehkäisee kolonnin tulvimista. Toisaalta hiilidioksidi on halpaa ja turvallisempaa käyttää.

Oschmann ym. (1998) tutki vahojen (sulamispiste 102 °C) erotusta ylikriittisellä hiilidioksidilla. FT-vahan erotuspaine oli 330 bar ja erotuslämpötila 120 °C, apuaineen käytettiin iso-oktaania. Apuaineen havaittiin nopeuttavan erotusta ja lisäävän saantoa. Tuotefraktion keskimääräisen moolimassan havaittiin kasvavan lineaarisesti liuotusajan funktiona. Kuvassa 4 on esitetty ekstraktoidun FT-vahanäytteen hiiliketjun pituusjakaumat 1, 8, 15 sekä 23 tunnin erotuksen jälkeen. (Oschmann ym. 1998: 141–142.)



Kuva 4. Erotettujen hiilivetyketjujen pituusjakaumat (Oschmann ym. 1998).

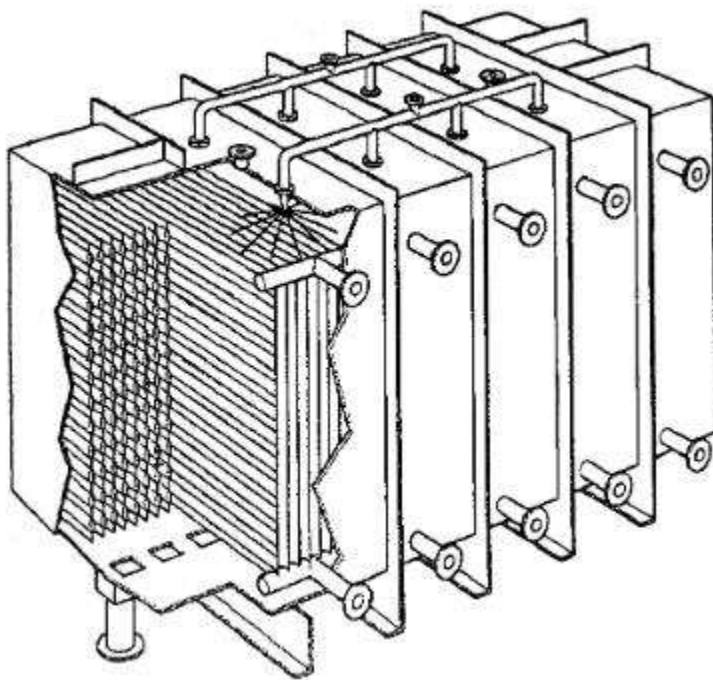
Spray-öljynpoistomenetelmässä sula vaha suihkutetaan vastavirtaan viileään ilmvirtaan, jolloin vaha kiteytyy. Kiteet pestään liuottimilla, jonka jälkeen kiteet sentrifugoidaan ja pestään uudelleen. Jäljelle jäänyt liuotin erotellaan tislamalla. (Wolfmeier ym. 2003: 165.)

5.3 Sulakiteytys

Sulakiteytysprosessit (melt crystallization) ovat fraktiointimenetelmiä, joissa ei käytetä liuottimia. Näissä prosesseissa kiteytymisen ajava voima on jäähdyttäminen, haihdutus tai paine. Kidehila voidaan kasvattaa joko lämmönsiirtimen pinnalla tai suspensiossa. Prosessit voivat olla joko staattisia tai dynaamisia. Dynaamisissa prosesseissa fluideja sekoitetaan yleensä virtauksen avulla. Sulakiteyttämisessä on merkittäviä positiivisia tekijöitä. Jansens & Matsuoka (2000: 966) mukaan kiteytymisen selektiivisyys on erittäin korkea, erotustarkkuudeksi mainitaan jopa 99,9 %. Hyvä selektiivisyys johtuu epäpuhtauksien heikosta tunkeutuvuudesta kidehilaan ja hilan vahvoista sidoksista. Tislaukseen verrattuna erotuksen vaatima lämpöenergian määrä on huomattavasti pienempi. Se johtuu siitä, että sulamislämpö on pienempi kuin yhdisteiden höyrystyslämpö. Liuottimien tarpeettomuus pienentää käyttökustannuksia ja parantaa prosessin ympäristöystävällisyyttä. Lisäksi kiteytyminen on usein 1–3 kertaluokkaa nopeampaa liuotinprosessiin verrattuna. Teollisissa sovellutuksissa kiteiden kasvuvauhti on noin 10^{-6} – 10^{-5} m/s. Crause ym. (2003) laskelmien mukaan SPD-tislaus ja ylikriittinen uuttoprosessi ovat taloudellisesti kilpailukykyisiä staattiseen sulan kiteyttämisprosessiin verrattuna, jos öljykomponenttien poistamisen lisäksi tavoitteena on kevyempien ja raskaampien vahafraktioiden erottaminen. (Ulrich & Stelzer 2011: 53; Jansens & Matsuoka 2000.)

Kiteyttämisprosesseja ajetaan yleensä kolmea vaihetta toistavissa sykleissä. Syöttövirta lämmitetään ja haluttu fraktio kiteytetään seosta jäähdyttämällä. Epäpuhtaudet poistetaan lämmittämällä kidehilaa hieman, jolloin hilan sisään jääneet molekyylit poistuvat. Kevyempien komponenttien faasi poistetaan ja lopuksi kiteytetty fraktio lämmitetään nesteeksi talteenottoa varten. Suspensioprosesseissa työn kulku voi olla monimutkaisempi. (Jansens & Matsuoka 2000.)

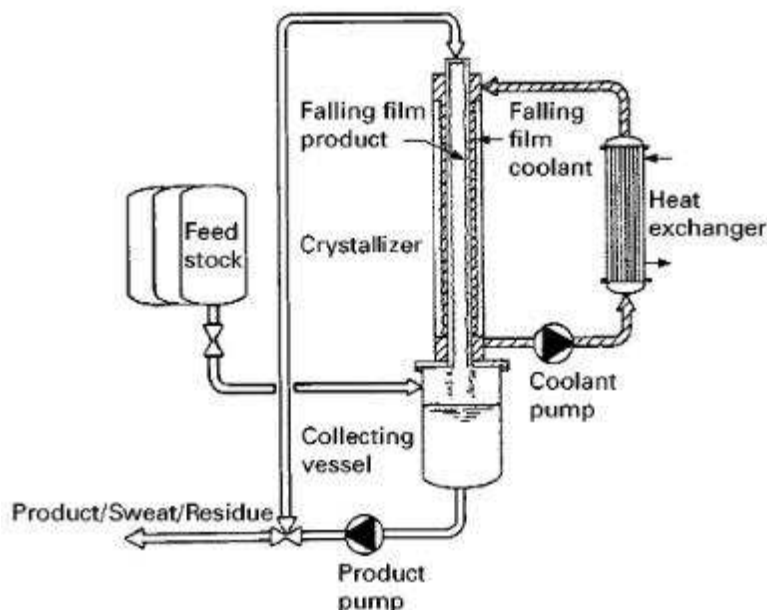
Staattinen kiteyttäminen hyödyntää vertikaalisia, perforoituja teräslevyjä, jotka ovat lämmönsiirtimen levyjen välissä. Levyjen välinen tila täytetään vahasulalla, ja lämmönsiirrin jäähdyttää fluidia, jolloin vahafraktio kiteytyy teräslevyjen pinnalle. Yhden täyden staattisen kiteyttämissyklin pituus on Jansens & Matsuoka (2000) mukaan noin yksi päivä, ja laitteistojen tilavuudet ovat 0,1–35 m³. Sulzerin kehittämää staattisen kiteyttämisen tekniikkaa on hyödynnetty teollisessa mittakaavassa Sasolin FT-vahojen käsittelyssä. Prosessissa käytetään viiden kiteytimen sarjoja saannon maksimoimiseksi (Crause & Niewoudt 2003: 50). Kuvassa 5 on esitetty staattinen kiteytin. (Stepanski 2014.)



Kuva 5. Staattinen kiteytin (Jansens & Matsuoka 2000: 968).

Falling film -kiteyttämisessä vahasula virtaa jäähdytettävässä putkipakassa. Yhden putken halkaisija Sulzerin prosessissa on noin 10 cm ja pituus 12 m. Vahojen lämpötila ja viskositeetti pidetään tarpeeksi alhaisena, jotta sulafilmi valuu putkien sisäreunoja pitkin sen sijaan että virtaava fluidi täyttäisi putket kokonaan. Putkipakan lämmönsiirto asetetaan halutun kiteytymisen mukaiseksi. Kidekerroksen muodostumisen jälkeen putkia lämmitetään, kunnes epäpuhtaudet ovat valuneet nesteinä pois ja haluttu fraktio jää putkien pinnalle. Kuvassa 6 on esitetty falling film -kiteyttimen toimintaperiaate. (Ulrich & Stelzer 2011: 55–56; Jansens & Matsuoka 2000: 967–968.)

Sekä falling film että staattisessa kiteyttämisessä selektiivisyys riippuu merkittävästi kiteiden kasvunopeudesta. Kiteiden kasvunopeuteen vaikuttavat voimakkaasti lämmön siirtyminen kidehilan läpi ja sulan komponenttien kulkeutuminen sulassa kidehilan pinnan lähellä. Näin ollen kidehilan lämmönsiirto-ominaisuudet ja sulan käyttäytyminen ovat tärkeässä osassa prosessin toimivuuden kannalta. Beierlingin ym. (2013) mukaan olemassa olevat mallit kidehilan kasvunopeuden arvioimiseksi ovat puutteellisia. (Beierling ym. 2013.)



Kuva 6. Dynaaminen falling film -kiteytin (Jansens & Matsuoka 2000: 968).

Suspensiokiteyttämisessä tuotefraktion kiteet nukleoituvat ja kasvavat vapaasti suspendoituneena emäliuokseen. Emäliuos koostuu vahasulasta, jota jäähdytetään hitaasti tuotefraktion kiteyttämiseksi. Vapaasti seoksessa liikkuvien kiteiden kasvupinta-ala on suuri verrattuna kiteiden kasvatukseen lämmönsiirtimen pinnalla. Selektiivisyys on korkea myös suspensiokiteyttämisessä. Menetelmän tehokkuus riippuu pitkälti tuotekiteiden nestefaasista erottamisen onnistumisesta. Erottelun tarve asettaa kiteiden koolle suodattimesta riippuvan minimikoon. Suspensioprosesseissa on yleensä erilliset kiteen kasvatus- ja erotusosat. Prosessi voi toimia myötä- tai vastavirtaisesti. Suspensioprosesseissa kiteen kasvunopeus on noin 1–2 kertaluokkaa hitaampaa verrattuna prosesseihin jossa kidehila kasvaa staattisena kerroksena. (Jansens & Matsuoka 2000: 969–970.)

Vahan hikoiluttamisprosessi (wax sweating), eli fraktioiva sulattaminen, tarkoittaa prosessia jossa raakavahaa lämmitetään hitaasti rei'itetyn levyn päällä, jolloin öljy sekä kevyemmät vahafraktiot sulavat (Speight 2000: 25). Menetelmä on suurelta osin korvattu uudemmilla prosesseilla (Speight 2000: 25; Zaky 2007: 913).

Taulukossa 3 on arvioitu merkittävimpien erotusmenetelmien vahvuuksia ja heikkouksia. Kirjallisuuden perusteella sulakiteytys ja mahdollisesti ylikriittinen uutto ovat lupaavimmat erotusmenetelmät. Raaka-aineen ja halutun tuotefraktion ominaisuudet vaikuttavat prosessin soveltuvuuteen. Erotusrajan siirtyessä raskaampiin hiilivetyihin SPD-tislauksen ja

ylikriittisen uuton käyttäminen on vaikeampaa. Tislauksen vaadittavan lämpötilan nouseminen ja ylikriittisen fluidin parafiinisten vahojen liuotuskyvyn heikentyminen (Niewoudt ym. 2001: 53) asettavat käytännössä ylärajan raskaimmalle erotettavalle komponentille. Sulakiteytyksen toimintaperiaatteen takia vastaavan rajan esiintyminen ei ole ilmeistä.

Taulukko 3. Erotusmenetelmien vertailu.

	Fraktioiva kiteytys	Ylikriittinen uutto	Sulakiteytys	SPD-tislaus
Liuottimien käsittely	--	-	++	++
Yksikköprosessien määrä	--	+	++	+
Energian tarve	--	+	+	-
Teolliset sovellutukset	++	-	+	+
Tärkeitä prosessin parametreja	Liutin, suodatuksen lämpötila	Liutin/ syöttö-suhde, paine	Lämpötila	Lämpötila, paine

6 Teollisuus

FT-synteesi kehitettiin Saksassa 1920-luvulla. Toisen maailmansodan aikana prosessia käytettiin korvikepolttoaineen tuotannossa. Ensimmäinen kaupallinen laitos aloitti toimintansa Sasolburgissa, Etelä-Afrikassa vuonna 1955. Sasol käyttää raaka-aineena fossiilista hiiltä. (Totten ym. 2003: 525).

Sasol käytti 1960-luvulta lähtien Arge-prosessia, jossa käytetään rautapohjaista katalyyttiä ja kiintopeti-putkireaktoria. Yhden reaktorin putkipakassa on yli 2000 katalyyttipetiä kannattelevaa putkea, kokonaiskatalyyttimäärän ollessa noin 40 m³. Lämmönsiirto tapahtuu höyrystämällä vettä reaktorin vaippapuolella. Reaktorin suunnittelukapasiteetti on noin 18 000 tonnia synteettistä raakaöljyä vuodessa. Sasol 1 -laitokseen asennettiin viisi Arge-reaktoria. Prosessin haittapuolia on muun muassa ylöskaalauksen ja katalyytin uusimisen haasteellisuus putkipakkojen rakenteen takia. (de Klerk 2011: 159–160; Espinoza ym. 1999: 13–14).

Myöhemmin Sasol on siirtynyt käyttämään leijupeti- ja slurryreaktoreita. Slurryprosessissa katalyytti on suspendoituneena sulaan vahaan, ja synteesikaasua ajetaan suspension lävitse. Slurryreaktoreiden kokeellinen kehittäminen aloitettiin Sasolilla 80-luvun alkupuolella. Kehitystyötä hidastivat vaikeudet slurrypedin ja kaasun *hold upin* käyttäytymisen mallintamisessa. Lopulta tekniikan kaupallisen mittakaavan käyttöönoton mahdollisti Sasolin kehittämä katalyytin ja vahan erotusprosessi. (Espinoza ym. 1999: 15–16.)

Teollisen kokoluokan slurryreaktori otettiin käyttöön vuonna 1993. Ensimmäisen reaktorin halkaisija oli 5 m ja korkeus 22 m. Synteesikaasun syöttökapasiteetti oli 182 000 m³/h. Sasolilla on myös FT-tuotantolaitos Las Raffanissa, Qatarissa. Laitoksessa käytetään slurryreaktoreita, joiden tuotteet krakataan kevyemmiksi polttoaineiksi. Sasolin laskelmien mukaan kobolttikatalyyttiä käyttävä suuren kokoluokan slurryreaktori vaatii 40 % pienemmän pääoman kuin vastaavan kokoluokan rautakatalyyttiä käyttävä Arge-prosessi (Espinoza ym. 1999: 16.)

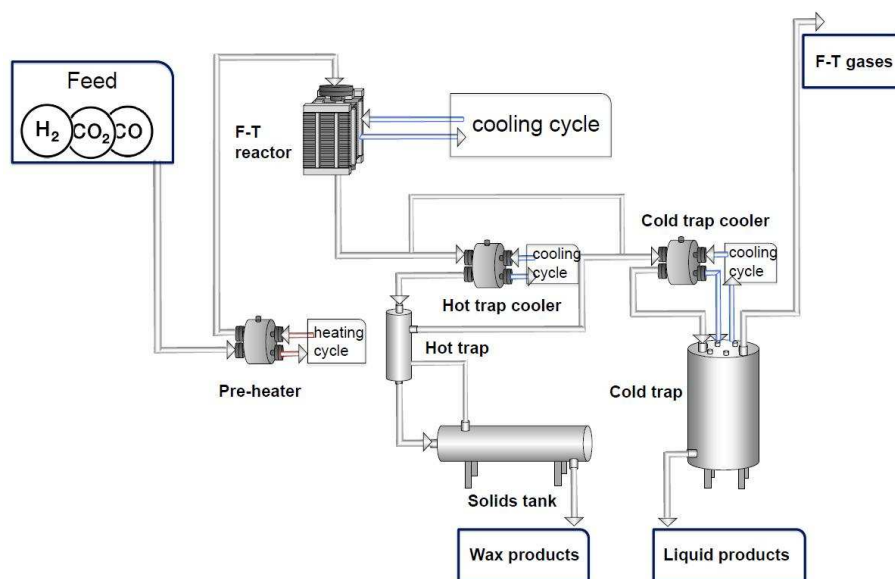
Kemiin on suunnitteilla biopolttoainetalostamo, jossa käytetään FT-synteesiä. Ympäristölupahakemuksen mukaan talostamoon rakennetaan rautakatalyyttiä hyödyntävä slurryprosessi, jonka vahatuotanto olisi noin 78 tonnia vuodessa. Laitoksen tuottama vaha käytetään osittain slurrykerroksen ylläpitämiseen, ja enimmäkseen krakataan nestemäisiksi tuotteiksi. (Torkkeli 2016: 8.)

Teollisia vahojen fraktioimismenetelmiä ovat falling film- ja staattisten kiteyttämisen prosessien lisäksi ainakin jatkuvatoiminen Kureha KCP-kolonne, jolla on Ulrichin & Steltzerin (2011) mukaan merkittävä markkina-asema sulakiteytyksessä, sekä TNO-kiteenpuhdistaja. KCP- ja TNO-kolonneja käytetään esimerkiksi ksyleenin isomeerien erotukseen. Tarkempaa tietoa edellä mainittujen prosessien soveltuvuudesta parafiinivahojen fraktioimiseen ei löytynyt. Suspensiokiteyttimiä valmistavat muun muassa Andritz-Goude (entinen GMF-Gouda), TSK ja Niro-PT (Jansens & Matsuoka 2000: 969). Teolliset toimijat myös suunnittelevat sisäisesti omia kiteytysmenetelmiään. (Ulrich & Steltzer 2011: 49, 54; Myerson 2002: 171.)

Zakyn ym. (2011: 2024) mukaan fossiilisten hiilivetyjen talostamot käyttävät yleensä liuottimilla fraktiointimenetelmiä. Wolfmeierin ym. (2003: 165–166) mukaan Saksan teollista toimijoista noin puolet ja Yhdysvaltojen vastaavista yli 90 % käyttää liuotinmenetelmiä. Yleisimmät liuottimet ovat metyylietyyliketonin ja metyyli-isobutyryliketonin tai toluenin sekoitukset.

7 Fischer–Tropsch-öljyn tislaminen

Työn kokeellisessa osassa pyrittiin erottamaan MOBSU-synteesikontissa syntetisoitu öljynäyte kevyempään ja raskaampaan jakeeseen. Kevyemmän osan komponentit olivat alkaaneja pentaanista C_5H_{12} dodekaaniin $C_{12}H_{26}$. Kuvassa 7 on esitetty Fischer–Tropsch-laitteiston virtauskaavio.

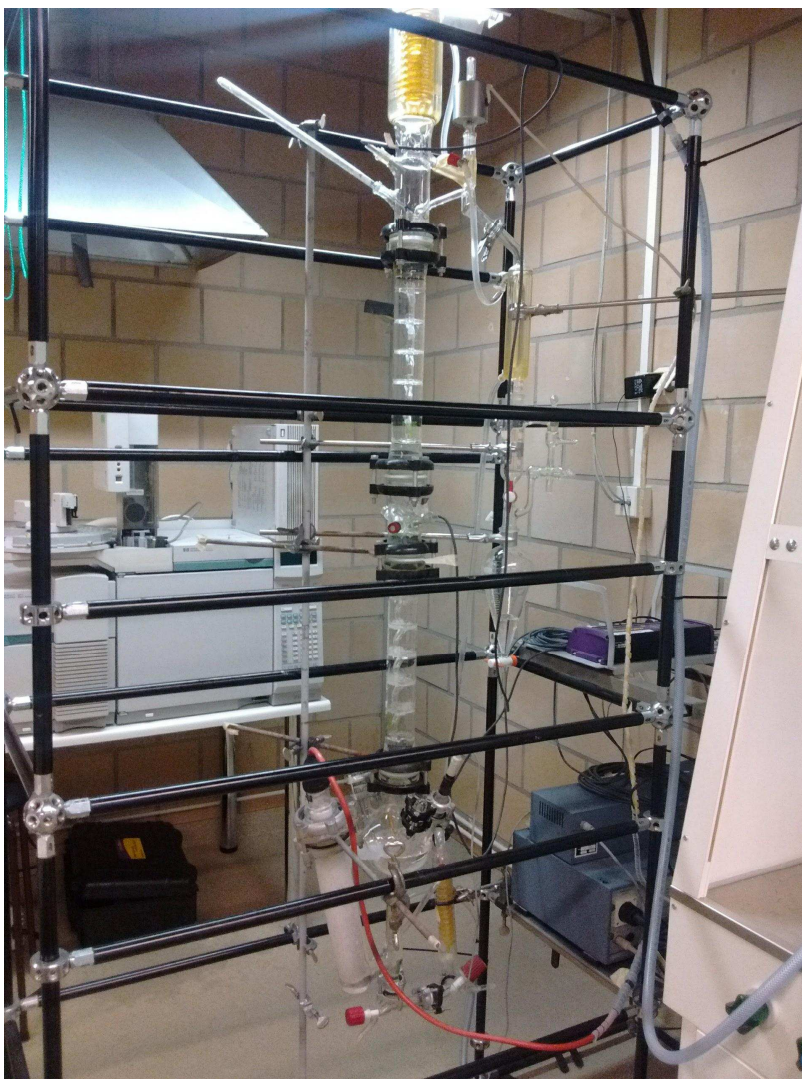


Kuva 7. MOBSU-synteesikontin virtauskaavio Fischer–Tropsch synteesille.

FT-vahojen erotus vedestä sekä öljystä suoritettiin kuimaloukussa 170 °C :n erotuslämpötilassa ja 30 baarin paineessa. Täten reaktorissa syntyneet raskaammat hiilivedyt, joiden kiehumislämpötilat olivat alle 170 °C , päätyivät kuimaloukkuun. Kylmäloukku toimi 7 °C :ssa ja 30 baarin paineessa. Kokeellisen työn öljynäyte koostui useista MOBSU-synteesikontin kylmäloukkunäytteistä.

7.1 Tislaamisen valmistelu

Öljynäytettä tislattiin lasisella Oldershaw-tislauskolonnilla. Kolonni oli panostoiminen ja siinä oli kymmenen seulapohjaa. Panostilavuus oli noin 1 litra. Kolonni on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8. Oldershaw-tislauskolonne.

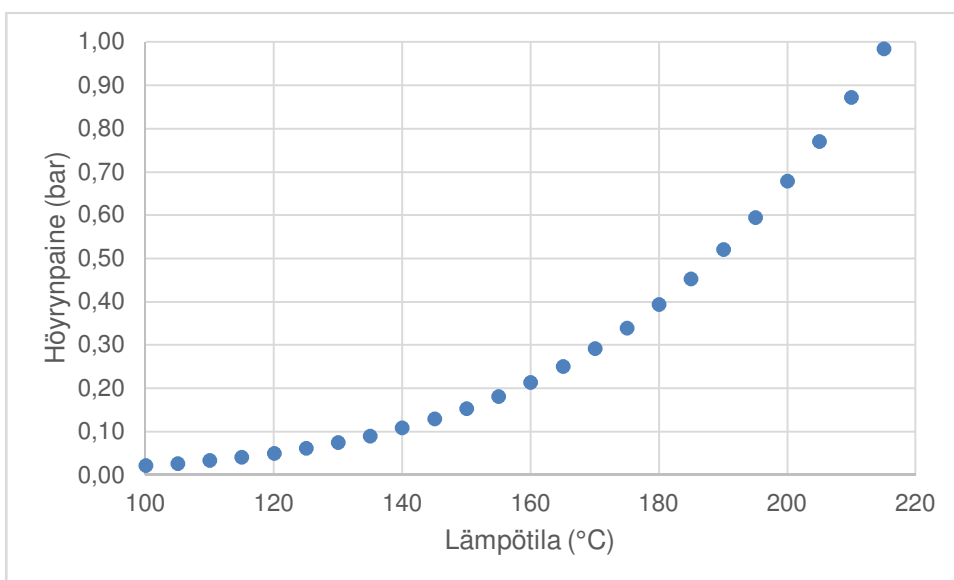
Kolonne purettiin ja siirrettiin ATEX-tilaan tislattavan materiaalin syttymisherkkyiden takia. Ensimmäiset koetislaukset osoittivat, että kolonnen lämpöhäviöt ovat suuret. Kolonnen pohjan ja huipun välinen lämpötilaero oli 60–70 °C. Lämpöhäviöitä pyrittiin pienentämään käärimällä kolonnen ja osittain kiehuttimen ympärille alumiinifoliota sekä eristämättöä. Eristyksen lisäämisen jälkeen lämpötilaero oli noin 40 °C.

Koetislaukset osoittivat, että dodekaanin erottamiseen vaadittavaa lämpötilaa ei luultavasti saavuteta normaalissa ilmanpaineessa. Koetislauksessa saavutettu 162 °C:n huipun lämpötila saavutettiin käyttämällä kiehuttimen vastusta hieman punahehkuisena. Ilmanpaineessa saatiin eroteltua kevyet komponentit nonaaniin C_9H_{20} asti.

Ilmanpaineessa mitatun huipun lämpötilan oletettiin olevan saavutettavissa myös vakuumitislauksessa. Näin ollen oletettiin, että vakuumitislauksessa tarvittava kolonnin absoluuttinen paine on raskaimman erotettavan komponentin kylläinen höyrynpaine kolonnin huipun lämpötilassa. Vakuumitislauksen vaatima paine määritettiin laskemalla Antoine'n yhtälöllä

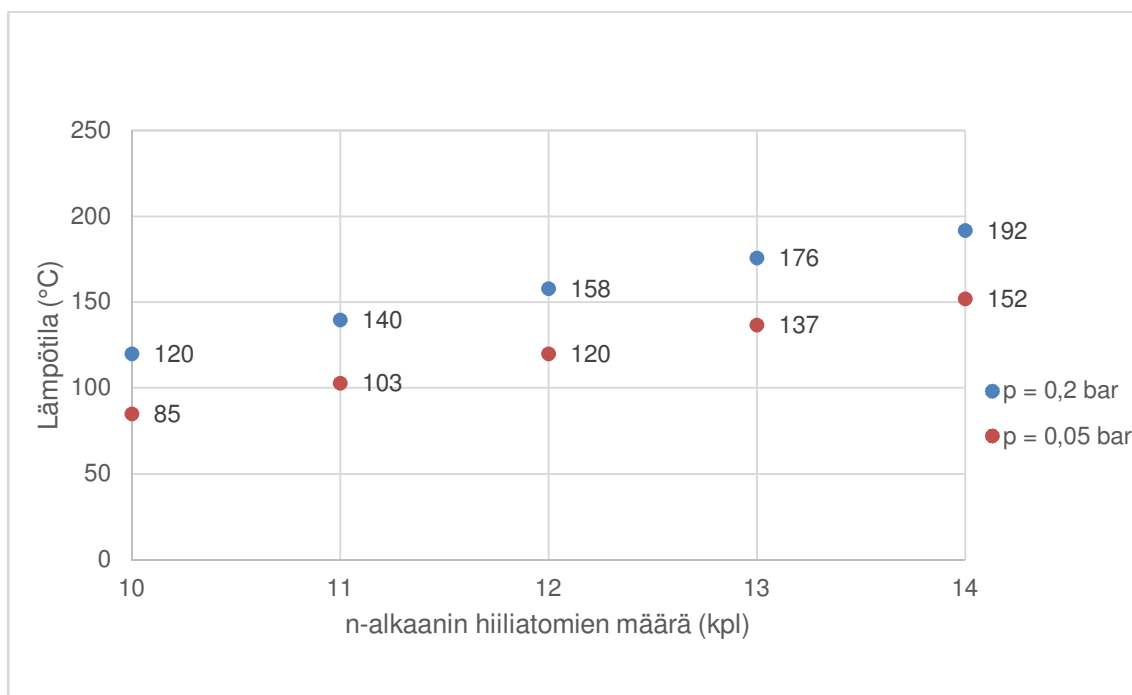
$$P = 10^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)},$$

jossa P on erotettavan komponentin kylläinen höyrynpaine, T lämpötila ja A , B sekä C ainekohtaisia vakioita. Kuvassa 9 on esitetty dodekaanin kylläinen höyrynpaine lämpötilan funktiona.



Kuva 9. Dodekaanin kylläinen höyrynpaine lämpötilan funktiona (Willingham ym. 1945).

Erotuksen vaikeutta voidaan arvioida komponenttien kiehumispisteiden eroja tarkastelemalla. Jos kiehumispisteet ovat lähellä toisiaan, erotuslämpötilaa täytyy kontrolloida tarkemmin. Kuvassa 10 on esitetty joidenkin n-alkaanien kiehumispisteitä 0,2 bar ja 0,05 bar paineissa. Vakuumitislauk suoritettiin kahdessa eri paineessa.



Kuva 10. N-alkaanien kiehumispisteitä 0,2 bar ja 0,05 bar paineessa (Wolfram|Alpha 2017).

Vakuumi saatiin aikaan ensimmäisessä (0,2 bar) tislauksessa vesihanaan kytketyn vesisuihkupumpun avulla. Pumppu kytkettiin kylmäloukun ja painemittarin kautta kolonnin huipulle sekä tisesäiliön puolelle. Vesisuihkupumpun havaittiin kykenevän tuottamaan erotusolosuhteisiin sopivan alipaineen. Toinen tislauks suoritettiin 0,05 bar paineessa. Vesisuihkupumpun sijaan käytettiin Metra-merkkistä vakuumpumppua.

Työssä käytettyä kolonnia ei ollut aiemmin käytetty vakuumitislaukseen. Lisäksi kolonnissa oli huomattavan paljon erilaisia liitoksia ym. potentiaalisia vuotavia kohtia. Kolonnin tiiviyttä kokeiltiin laskemalla kolonnin sisäistä painetta, ja tarkkailemalla paineen muutoksia hanan sulkemisen jälkeen. Vuotavia tiivisteitä pyrittiin paikallistamaan suihkuttamalla tiivisteiden ympärille vaahtoa ja tarkkailemalla vaahtodon kuplimista ja imeytymistä kolonnin sisälle. Kaikkia vuotoja ei kyetty havaitsemaan vaahtodon avulla. Mikrovuotojen ehkäisemiseksi kaikki liitokset ja venttiilit tiivistettiin vakuumirasvalla ja tiivisteet vaihdettiin uusiin.

Kolonnista puuttuivat vakuumitislaukseen soveltuvat anturitaskut keski- ja yläosan lämpötila-antureille. Näin ollen lämpötiladataa kerättiin automaattisesti vain kiehuttimesta. Huipun lämpötilaa seurattiin manuaalisesti hioksellisen, analogisen lämpömittarin avulla.

Kolonnin yläosaan asennettiin ylimääräinen lauhdutin. Lisäksi kolonni puhdistettiin vaakuimirasva- ym. jäännöksistä kiehattamalla kolonnissa asetonia.

7.2 Öljynäytteen tislaminen

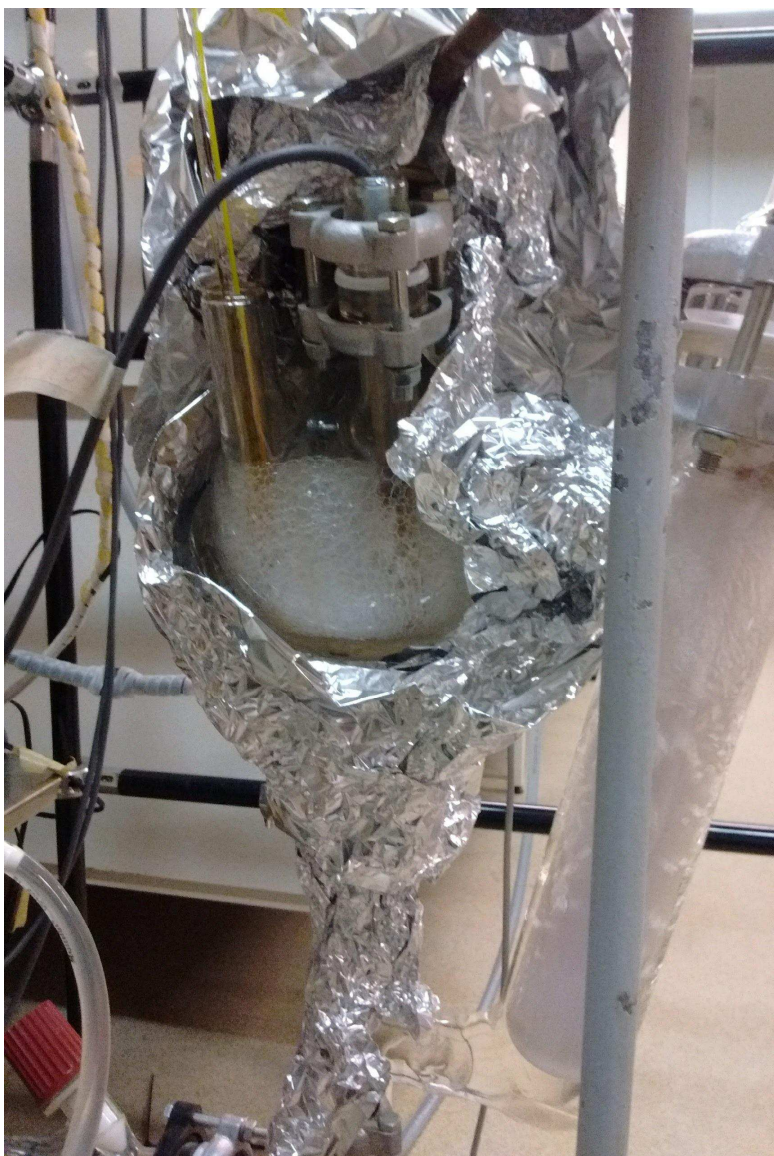
Ensimmäisessä tislauksessa öljynäyte tislattiin kahdessa osassa. Ensimmäinen panos oli 1,2 litraa. Paine laskettiin ajoarvoon 0,18 bar ennen kattilan vastuksen lämmittämistä. Antoine-laskelmien mukaan pentaanin kiehumispiste saavutettiin huoneenlämmössä painetta laskemalla, ja lauhduttimeen sekä kylmäloukkuun kondensoitui hieman nestettä.

Ensimmäisen panoksen tislauksessa kolonnin huippu saavutti noin 97 °C:n lämpötilan ja tislettä kertyi noin 500 ml. Huipun lämpötilan ja kolonnin paineen perusteella tisle sisälsi kevyet komponentit nonaaniin C_9H_{20} asti. Tislaamisen yhteydessä huomattiin, että pohjan lämpenemisen ollessa 1,5–2 °C/min pohjalla alkoi esiintyä voimakkaasti kiihtyvää öljynäytteen vaahtoamista. Pahimmillaan vaahto alkoi nousta seulapohjille. Pohjan lämpötila oli vaahton tulviessa noin 140 °C.

Seuraavan panoksen tislauksessa pohjaa lämmitettiin hitaammin vaahtoamisen estämiseksi. Edellisen tislauksen alitteeseen lisättiin tuoresyöttöä 0,3 litraa kolonnin kuivumisen estämiseksi. Jälkimmäisen panoksen tislauksessa kolonnin absoluuttinen paine oli noin 0,22 bar.

Alitteen väkevöityessä ja pohjan lämpötilan noustessa vaahtoamisen voimakkuus nousi tasaisesti. Kaasukuplien koko suureni, ja fluidi käyttäytyi epätasaisesti. Vaahtoamista esiintyi välillä kattilan sisällä, ja välillä vastuksen ympärillä. Vaahtoaminen kiihtyi muutama kerran noin 1–3 sekunnin ajaksi huomattavasti ja palautui sen jälkeen.

Lämmitystahdin pitäminen noin 0,5 °C/min -tasolla auttoi estämään vaahton tulvimisen kolonnin pohjille. Lopulta vaahton määrä nousi kuitenkin tasolle, jossa lämpömittarit eivät enää olleet nesteen ympäröiminä. Kuvassa 11 on kolonnin pohja tislauksen loppuvaiheessa. Lisäksi havaittiin, että palautussuhteen suurentaminen laskee huipun lämpötilaa nopeasti. Samaan aikaan havaittiin paineen nousemista. Havainnot viittaavat näytteen krakkautumiseen (Drews 1998: 232).



Kuva 11. Kolonnin pohjan vaahtoaminen.

Öljynäytteen tislaminen päätettiin keskeyttää kolonnin pohjan kuivuttua merkittävästi. Vastuksen pintaan alkoi muodostua palamisjälkiä, ja vaahtoaminen oli voimakasta. Vastuksen pintaan jääneen materiaalin väri vastasi hapettuneen parafiinivahan väriä (Wolfmeier ym. 2003: 160). Alitetta jäi 500 ml, ja se oli ulkonäöltään sameaa. Tisleen talteenotossa kolonnin palautussuhde oli 1. Kiehuttimen jäähtyttyä pohjalla oli havaittavissa noin 5 cm³:n kokoinen samea, kiinteä kappale. Havainnon perusteella voidaan todeta, että *cloud point*, jossa fluidin sisältämä vaha alkaa muodostaa kiteitä, saavutettiin.

Jälkimmäisessä tislauksessa kolonnin kattilaan laitettiin vaahtoamisen estämiseksi ASTM-manuaalin mukaisesti (Drews 1998: 237) teräsvillasta muotoiltuja pallomaisia

kappaleita. Teräsvilla oli valmistajan ilmoittamalta karkeusluokaltaan 3, eli karkeimmasta laadusta seuraava. Kolonnin kiehuttimen rakenteen vuoksi teräsvillapallojen halkaisijat olivat manuaalissa esitettyjä mittoja suuremmat, noin 3–4 cm, ja palloja oli kolme kappaletta. Toinen manuaalissa esitetty varteenotettava vaahtoamisen estämismenetelmä on piitä sisältävien vaahtoamisenestoaineiden lisääminen panokseen.

Kevyemmät komponentit tislattiin ilmanpaineessa oktaaniin C_8H_{18} asti. Panoksen tilavuus oli 1,25 litraa. Käyttämättömän öljynäytteen pienen määrän takia panos koostui 0,95 l tuoresyötöstä, ja 0,3 l aiemman tislauksen tisleen ja alitteen sekoituksesta. Pohjan lämpötila oli maksimissaan 183 °C, ja lämmitysnopeus yli 100 °C lämpötiloissa noin 0,6–2,1 °C/min. Vaahtoamista ei esiintynyt. Villakappaleiden alapuolella esiintyi vaihtelevan kokoinen kaasukerrostuma. Kattilan lämmityksen alussa pallojen ympärillä esiintyi kuplintaa. Kuplinta johtui luultavasti ilman poistumisesta palloista. Tislettä kertyi noin 250 ml huipun lämpötilan ollessa maksimissaan 126 °C.

Kolonnin pohjan kuivumisen estämiseksi vakuumitislausvaiheessa panokseen lisättiin 200 ml tislauzalitetta aiemmasta tislauksesta. Alite suodatettiin Büchner-suppilolla. Kolonnin absoluuttinen paine oli 0,05 bar, jolloin dodekaanin erotuslämpötila oli 120,4 °C. Pienemmän paineen ja erotuslämpötilan avulla pyrittiin välttämään alitteen palaminen vastuksen pintaan. Alhaisemman lämpötilan arveltiin muutenkin auttavan erotuksen suorittamisessa. Kolonnin huipun palautussuhde oli 3.

Vakuumitislauksessa kolonnin pohja vaahtosi erittäin herkästi. Vaahtoamisen havaittiin olevan selkeästi yhteydessä lämmitysnopeuteen. Muutamaan otteeseen myös lämmitysnopeuden ollessa alhainen kolonnin pohja vaahtosi hetkellisesti ilman helposti määriteltävää syytä. Kolonni tulvi voimakkaasti muutamaan otteeseen. Tulvimisen arvioitiin johtuvan osittain vakuumpumpun ja kiehuttimen lämmityksen karkeista säätömekanismeista ja niistä johtuvista lämmitysnopeuden ja paineen vaihteluista. Lisäksi kolonnin *hold-up* vaikutti olevan suuri. Dodekaanin erotuslämpötilan lähestyessä vaahtoaminen saatiin pysymään hallinnassa lämmitysnopeuden ollessa noin 0,1–0,2 °C/min. Alkuperäisen ajosuunnitelman mukaan kolonnin palautussuhdetta oli tarkoitus suurentaa dodekaanin erottumisen alkaessa, mutta lämmityksen yhteydessä ilmenneen vaahtoamisen ja tulvimisen takia erotussuhde päädyttiin pitämään 3:ssa. Tisleen talteenoton lopussa huipun lämpötila oli 121–123 °C.

8 Kaasukromatografinen analyysi

Tässä työssä näytteiden koostumusta analysoitiin Agilent 7890A -kaasukromatografilla. Kaasukromatografia on erotustekniikka, jossa seoksen komponentit erotellaan kahteen eri faasiin. Komponentit jakautuvat stationaari- ja mobiilifaasin välille ja siirtyvät paineeron ajamina komponentille ominaisessa ajassa kapillaarisen erotuskolonnin läpi detektoriin. Stationaarifaasi sijaitsee erotuskolonnissa. Mobiilifaasi koostuu kantokaasusta ja näytteen komponenteista. Erot komponenttien retentioajoissa riippuvat höyrynpaineeroista sekä poolisuudesta. Seoksen kompositiota voidaan arvioida komponenttien retentioaikojen eroa tarkastelemalla. (Engewald & Dettmer-Wilde 2014: 4–8.)

Analysoitavat näytteet olivat tislausalitteet, tisleet ja parafiiniöljy sekä valkovaseliini. Alite otettiin talteen vakuumitislauksen jälkeen. Valkovaseliini oli Vitabalans Oy:n valmistama ja se ostettiin apteekista. Parafiiniöljy oli Rakennuskemia Oy:n valmistama, ja se ostettiin Motonetistä. Valkovaseliinia ja parafiiniöljyä tutkittiin, koska kirjallisuudessa on niukasti tietoa kyseisten aineiden koostumuksesta. Kaupallisten tuotteiden kompositio esitetään yleensä epätarkasti, usein karkeiden raja-arvojen tai muuten puutteellisten tietojen avulla.

Kantokaasuna käytettiin typpeä. Standardinäyte valmistettiin liuottamalla dodekaania $C_{12}H_{26}$ ja oktadekaania $C_{18}H_{38}$ n-heksaaniin. Näytteet liuotettiin n-heksaaniin. Analyysissä käytetyn metodin ja kolonnin tiedot ovat esitetty liitteessä 1.

Tulokset

Standardinäytteen perusteella dodekaanin retentioaika oli noin 3,2 minuuttia, ja oktadekaanin retentioaika noin 7 minuuttia. Ensimmäisen vakuumitislauksen alite- sekä tislennäytteen kromatogrammeissa esiintyi selkeät huiput dodekaania vastaavalla alueella. Tämän perusteella voidaan arvioida, että dodekaania erottui tisleen joukkoon, mutta sitä jäi myös alitteeseen. Analyysi vahvistaa tislauksen aikana tehdyn havainnon jonka mukaan fraktiointi jäi kesken kriittisellä hetkellä. Näin ollen arviota erotuksen terävyydestä ei voida ensimmäisen tislauksen osalta esittää. Molempien näytteiden kromatogrammien pohjaviivan tasaisuuden ja selkeiden huippujen perusteella voidaan arvioida näytteiden olevan vahvasti parafiinisia. Kuvaajissa on viitteitä isomeerien pieneen määrään. Kor-

kein huippu, joka indikoi suurinta pitoisuutta, on tetradekaanin $C_{14}H_{30}$ kohdalla. Tridekaanin $C_{13}H_{28}$ ja pentadekaanin $C_{15}H_{32}$ huiput ovat lähes yhtä korkeat. Tislausalitteen ja tisleen kromatogrammit on esitetty liitteessä 2. Jälkimmäisen, alemmassa paineessa suoritettun tislauksen alitteen ja tisleen kromatogrammit on esitetty liitteessä 5.

Valkovaseliini sisälsi kromatogrammin perusteella alkaaneja alueella C_{20} – C_{31} . Lisäksi tuloksessa on viitteitä pienistä pitoisuuksista noin C_{36} – C_{42} -alkaaneja. Valkovaseliinin kromatogrammi on esitetty liitteessä 3.

Parafiiniöljy sisälsi kromatogrammin perusteella alkaaneja alueelta C_{12} – C_{33} . Parafiiniöljyn kromatogrammi on esitetty liitteessä 4.

Valkovaseliinin ja parafiiniöljyn kromatogrammien muodot poikkeavat FT-öljynäytteiden vastaavista. Näytteiden kromatogrammien pohjaviiva nousi näytteen komponenttien retentioaikojen kohdalla pysyvästi korkeaksi. Käytettäessä samaa kolonnia ja metodologiaa alite- ja tisleinäytteiden analysoinnissa vastaavaa poikkeamaa ei havaittu. Pohjaviivan kohoaminen viittaa haarautuneiden ja syklisten isomeerien suureen määrään (Grob 2011). Havainto vastaa kirjallisuudessa esitettyjä parafiiniöljyn ja valkovaseliinin kompositioita (Lynch 2008: 335; Leray 2006: 13) ja kaasukromatografisia tuloksia (Palou ym. 2014; Grob 2011).

Kaasukromatografisen analyysin perusteella voidaan esittää kvantitatiivisia arvioita näytteiden koostumuksista. Kromatogrammin huippujen pinta-alat voidaan jakaa aineille tyypillisillä suhteellisen herkkyiden tekijöillä, jolloin huippujen pinta-alat vastaavat näytteen komponenttien massaprosentteja. Dietzin (1967) mukaan hiilivetyjen suhteelliset herkkyydet ovat arvoltaan likimain 1, jolloin huippujen pinta-alojen perusteella voidaan esittää arvioita näytteen massajakaumasta. Laskemalla 0,05 bar paineessa saadun alitteen kromatogrammin dodekaania vastaavan huipun pinta-alan osuus alitteen ja tisleen kromatogrammien dodekaanin huippujen kokonaispinta-alasta:

$$\frac{148,44}{(148,44 + 3447,07)} \approx 0,04$$

Tulosten perusteella voidaan todeta jälkimmäisen tislauksen erottaneen noin 96 % näytteen dodekaanista.

9 Yhteenveto

Tämän työn tarkoituksena oli luoda katsaus Fischer–Tropsch-vahojen karakterisointi-, luokittelu- ja erotusmenetelmiin. Lisäksi tarkoituksena oli tutkia kokeellisesti FT-öljyn tislauSJäännöksen käyttäytymistä liuoksen väkevöityessä, ja parafiiniöljyn sekä valkovase-liinin koostumusta. Menetelminä käytettiin kirjallisuuteen tutustumisen lisäksi alipainetis-lausta ja kaasukromatografiaa.

Karakterisointimenetelmät pohjautuvat suurelta osin ASTM-standardeihin. Tärkeimmät standardit listattiin, ja muutamia muita analyttisiä metodeja esitettiin. Syvällisempi ka-rakterisoinnin tarkastelu vaatinee kokeellista työtä. FT-synteesiä hyödyntäviä teollisia toimijoita on vähän, joten teknisiä ratkaisuja koskevaa materiaalia, etenkin vahojen kä-sittelyn saralta, on heikosti saatavilla. Siitä huolimatta työssä selvitettiin erotusmenetel-mien pääperiaatteita. Selvityksen perusteella vahoja voidaan fraktioida toisistaan melko poikkeavin tavoin. Useat menetelmät perustuvat liuottimien käyttöön, mutta tislauS ja su-lakiteytys mahdollistavat faasinmuutoslämpötiloihin perustuvan fraktiointimetodin. Eri menetelmien ominaisuuksien perusteella voidaan muodostaa alustava näkemys mene-telmien vahvuuksista ja heikkouksista.

Vahojen fraktioimismenetelmistä sulan kiteyttäminen vaikuttaa lupaavimmalta konsep-tilta. Prosessin alhainen lämpötila ja liuottimien sekä paineistuksen tarpeettomuus ovat merkittäviä etuja muihin menetelmiin verrattuna. Ylikriittisen uuton soveltuvuus vahojen erotteluun teollisessa mittakaavassa on epäselvää. Fraktioivassa kiteytyksessä liuotti-mien regenerointi, tuotefraktion peseminen ja kuivaaminen lisäävät yksikköprosessien määrää. Staattisessa tai falling film-sulakiteytyksessä on vain yksi prosessi. Lisäksi lait-teiston mekaaninen yksinkertaisuus verrattuna liuotinmenetelmiin tekee sulakiteytyk-sestä mielenkiintoisen prosessin. Sulakiteytyksestä on myös näyttöjä teollisesta mitta-kaavasta. Lisätietoa tarvitaan kiteyttimien tuotantokapasiteeteista, lämmönsiirron yksi-tyiskohdista ja prosessin mahdollisesta integroinnista vahan tuotantoon.

Työn kokeellinen osa, eli synteesiöljyn fraktiointi dodekaaniin osoittautui haastavaksi ja runsaasti aikaa vieväksi. TislauSkolonnissa oli sen rakenteesta johtuen runsaasti mah-dollisia vuotavia saumoja. Koska alipaineesta huolimatta työssä lämmitettiin hiilivetyjä melko voimakkaasti, riskit hapen tunkeutumisesta kolonniin haluttiin minimoida. Näin ol-len kolonnin saumojen tiivisteiden vaihtaminen, vakuuminasvaaminen ja vuotokohtien et-siminen veivät paljon aikaa. Toki toimenpiteet olivat perusteltuja ja tarpeellisia.

Täyden erotuksen saavuttamatta jääminen ensimmäisessä vakuumitislauksessa oli pettymys. Toisaalta ottaen huomioon kiehutuskattilan kuivumisen ja vastuksen palamisjäljet päätös tislauksen keskeyttämisestä oli todennäköisesti perusteltu. Käytetyn laitteiston rajat tulivat vastaan, mutta jotain havaintoja alitteen käyttäytymisestä tehtiin onnistuneesti. Toisessa tislauksessa prosessiin tehtiin havaintojen perusteella tarvittavia muutoksia, ja erotuksen voidaan sanoa onnistuneen. Tärkein havainto alitteen käyttäytymisessä liittyy sen vaahtoamisherkkyyteen. Teräsvillan käyttäminen kiehuttimessa vaikuttaa vähentävän vaahtoamista hieman, joskin villakappaleiden paremmalla asettelulla tekniikan toimivuutta olisi mahdollista arvioida tarkemmin. Prosessin vaahtoamisherkyyden huomioon ottaen erotuksen terävyyttä voitaneen pitää kohtuullisen onnistuneena.

Työssä analysoitiin myös kaupallisten valkovaseliinin ja parafiiniöljyn koostumusta. Valmistaiden hiiliketjujen pituusjakamaa ja isomeerien läsnäoloa arvioitiin kaasukromatografisin menetelmin.

Työn tekijä sai arvokasta kokemusta kokeellisen toiminnan suorittamisesta osin ennalta tuntemattoman aihepiirin saralla. Kirjallisen selvitystyön perusteella vahojen käyttäytymiseen ja fraktioimiseen liittyy useita mielenkiintoisia näkökulmia, kuten vahakiteiden kasvuun liittyvät seikat, joita ei tämän työn puitteissa ollut mahdollista selvittää tarkemmin.

Lähteet

Beierling, Thorsten, Gorny, Ramona & Sadowski, Gabriele. 2013. Modeling Growth Rates in Static Layer Melt Crystallization. Crystal Growth & Design. Washington: ACS Publications.

Crause, J. C. & Niewoudt, I. 2003. Paraffin wax fractionation: state of the art vs. supercritical fluid fractionation. Journal of Supercritical Fluids. Amsterdam: Elsevier.

Crause, James C. & Niewoudt, Izak. 2000. Fractionation of Paraffin Wax Mixtures. Industrial & Engineering Chemistry Research vol 39. Washington: ACS Publications.

de Klerk, Arno. 2011. Fischer-Tropsch Refining. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

Dietz, W. A. 1967. Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. Journal of Gas Chromatography. Amsterdam: Elsevier.

Drews, A. W. 1998. Manual on Hydrocarbon Analysis: 6th Edition. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials.

Electronic Code of Federal Regulations. 2017. Verkkodokumentti. <
https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=8f3674aa0b1d0d027b390c80269ab8ca&mc=true&tpl=/ecfrbrowse/Title21/21cfr175_main_02.tpl>. Luettu 10.7.2017.

Engewald, W. & Dettmer-Wilde, K. 2014. Practical Gas Chromatography. Berliini: Springer-Verlag.

Espinoza, R. L., Steynberg, A. P., Jager, B. & Vosloo, A. C. 1999. Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective. Applied Catalysis A: General 186. Amsterdam: Elsevier.

Fischer, W. & Bethge, D. 1992. Short Path Distillation. Distillation and Absorption. Boca Ranton: CRC Press.

Gorimbo, Joshua, Lu, Xiaojun, Liu, Xinying, Hildebrandt, Diane & Glasser, David. 2017. A long term study of the gas phase of low pressure Fischer-Tropsch products when reducing an iron catalyst with three different reducing gases. Applied Catalysis A: General 534. Amsterdam: Elsevier.

Grob, Koni. 2011. Mineral oils depicted by gas chromatograms. Verkkodokumentti. <
<http://www.bfr.bund.de/cm/343/mineral-oils-depicted-by-gas-chromatograms-principals-for-the-analysis-in-food.pdf>>. Luettu 4.7.2017.

Jansens, P. J., & Matsuoka, M. 2000. Melt Crystallization. Encyclopedia of Separation Science. Cambridge: Academic Press.

Jayalakshmi, V., Selvavathi, V., Sekar, M. S. & Sairam, B. 1999. Characterisation of Paraffin Waxes by DSC and High Temperature GC. Petroleum Science and Technology. New York: Marcel Dekker Inc.

Leray, Claude. 2006. Waxes. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Lynch, Thomas R. 2008. Process Chemistry of Lubricant Base Stocks. Boca Ranton: CRC Press.

Myerson, Allan S. 2002. Handbook of Industrial Crystallization. Woburn: Butterworth-Heinemann.

Niewoudt, Izak, Crause, Christo & du Rand, Marlie. 2001. Oligomer fractionation with supercritical fluids. Journal of Supercritical Fluids. Amsterdam: Elsevier.

Olusola, James O., Chowdhurym, Biswajit, Mesubi, M. Adediran & Maity, Sudip. 2012. Reflections on the chemistry of the Fischer-Tropsch synthesis. RSC Advances. Lontoo: The Royal Society of Chemistry.

Oschmann, H. J., Prahl, U. & Severin, D. 1998. Separation of paraffin from crude oil by supercritical fluid extraction. Petroleum Science and Technology. Abingdon: Taylor & Francis Group.

Palou, Anna, Cruz, Jordi, Blanco, Marcelo, Larraz, Rafael, Frontela, Juana, Bengoechea, César M., González, Josep M. & Alcalà, Manel. 2014. Characterization of the Composition of Paraffin Waxes on Industrial Applications. Energy & Fuels. Washington: ACS Publications.

Riazi, R. R. 2005. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. West Conshohocken: ASTM.

Seuranen, Timo. 2016. Yksikköprosessit tislauks. Kurssimoniste. Metropolia Ammatti- korkeakoulu.

Speight, James G. 2000. Petroleum Refinery Processes. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Standards & Publications. 2017. Verkkodokumentti. <<https://www.astm.org/Standards/standards-and-publications.html>>. Luettu 4.7.2017.

Stepanski, Manfred. 2014. Wax deoiling technology for the future. Sulzer Technical Review 1/2014.

Torkkeli, Sirpa. 2016. Ympäristölupahakemus, liite 1. Tekninen kuvaus ja selvitys ympäristövaikutuksista. Helsinki: Sweco Industry Oy.

Totten, George E., Westbrook, Steven R., Shah, Rajesh J. 2003. Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing. West Conshohocken: ASTM International.

Tuuttila, Tero. 2010. Biomassan kaasutuksessa muodostuvan synteetikaasun katalyyttinen konvertointi kevyiksi olefiineiksi (C2-C4). Kokkola: Ketek Oy.

Ulrich, Joachim & Stelzer, Torsten. 2011. Crystallization. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Willingham, Charles B., Taylor, William J., Pignocco, Joan M. & Rossini, Frederick D. 1945. Vapor Pressure and Boiling Points of Some Paraffin, Alkylcyclopentane, Alkylcyclohexane, and Alkylbenzene Hydrocarbons. Journal of Research of the National Bureau of Standards vol 35. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology.

Wolfmeier, U., Schmidt, H., Heinrichs, F.-L., Michalczyk, G., Payer, W., Dietsche, W., Boehlke, K., Hohner, G. & Wildgruber, J. 2003. Waxes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry vol 39. Weinheim: Wiley-VCH.

Wolfram|Alpha. 2017. Verkkodokumentti. <<http://www.wolframalpha.com/>>. Champaign: Wolfram Alpha LLC. Luettu 19.7.2017.

Zaky, Magdy T. Mohamed, Nermen H. & Farag, Amal S. 2007. Separation of different paraffin wax grades using two comparative deoiling techniques. Fuel Processing Technology vol 88. Amsterdam: Elsevier.

Zaky, Magdy T. Mohamed, Nermen H. & Farag, Amal S. 2011. Separation of some paraffin wax grades using solvent extraction technique. Fuel Processing Technology vol 92. Amsterdam: Elsevier.

Kaasukromatografian metodi

GC metodi

Hiilivetyjen analysointi

Uunin max. (°C)	350
Ajoaika (min)	19,25
Injektioportin moodi	Pulsed, splitless
Injektiopaine (bar)	0,689
Kolonnin paine (bar)	0,0424
Kolonnin virtaus (ml/min)	0,723
Keskim. fluidin nopeus (cm/sec)	15,956
Kolonnin halkaisija (mikrometriä)	320
Kolonnin filmin paksuus (mikrometriä)	0,25
Kolonnin pituus (metriä)	4,5

FT-öljyn tislausalitteen ja tisleen (0,2 bar) kromatogrammit

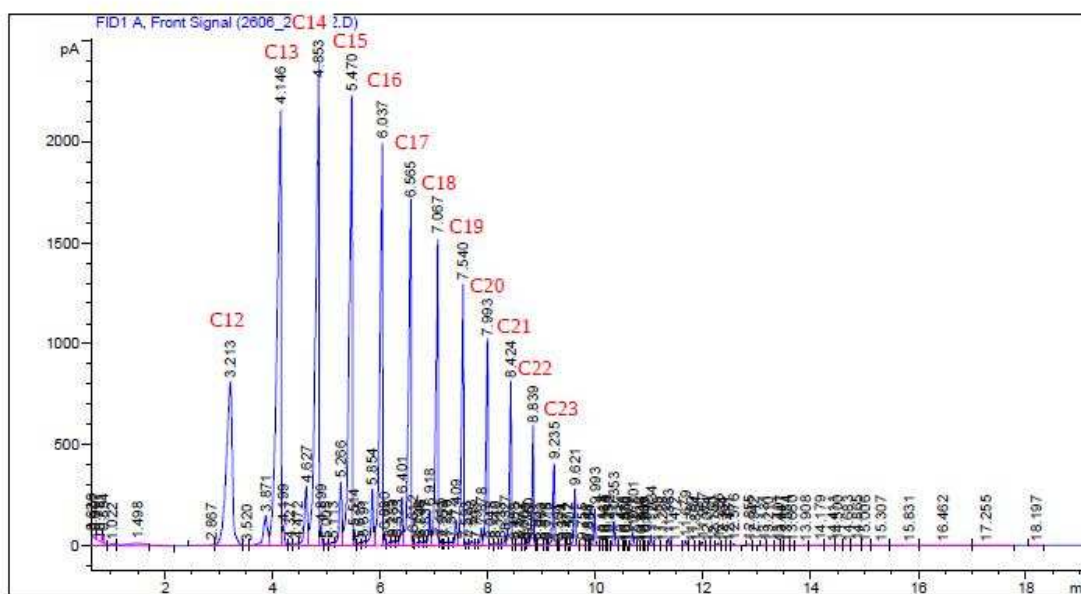
Sample Name: FTalite

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line :    2
Acq. Instrument : 7890A                      Location  : Vial 102
Injection Date  : 6/26/2017 1:55:27 PM        Inj       :    1
                                           Inj Volume: 1 µl

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HILLIVEDYT.M
Last changed    : 5/31/2017 11:38:13 AM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\STANDBY.M
Last changed    : 6/26/2017 2:30:51 PM by SYSTEM
                (modified after loading)
Method Info     : standby -menetelmä
=====

```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      :      Signal
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====

```

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	0.089	BB S	0.0295	1.17352e7	6.68605e6	99.36591
2	0.628	BV T	0.0439	8.80114	3.34044	7.452e-5
3	0.697	VV T	0.0410	57.29086	17.16007	0.00049
4	0.781	VV T	0.0806	202.94276	32.16445	0.00172
5	0.854	VV T	0.0389	99.17281	42.48262	0.00084
6	1.022	VV T	0.1021	69.21684	8.95869	0.00059

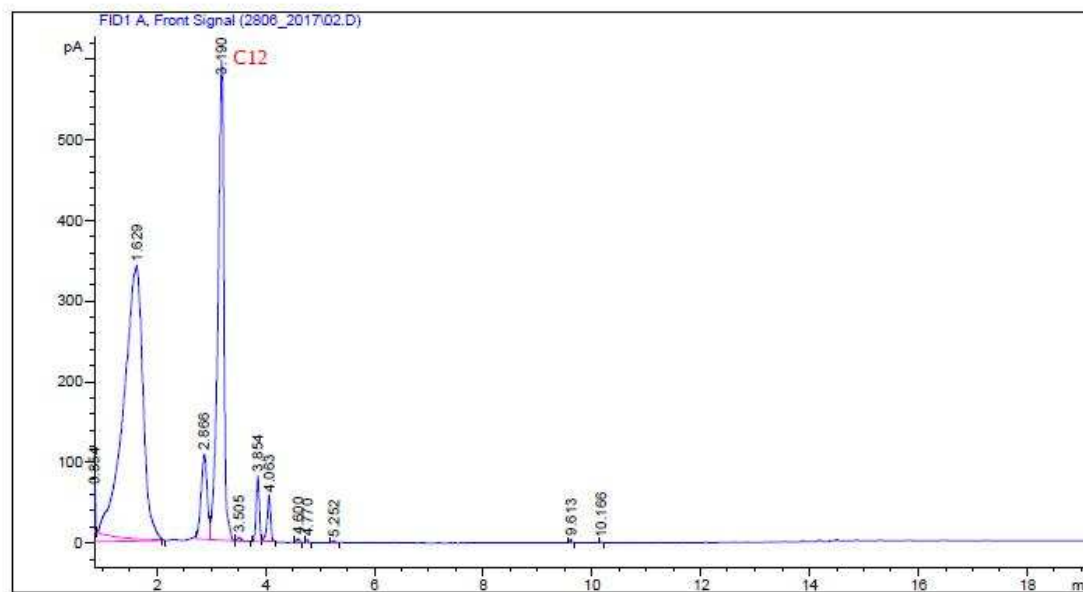
Sample Name: FT_tisle

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line :    2
Acq. Instrument : 7890A                      Location  : Vial 102
Injection Date  : 6/28/2017 2:45:38 PM        Inj       :    1
                                           Inj Volume: 1 µl

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HILLIVEDYT.M
Last changed    : 6/26/2017 2:23:46 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\STANDBY.M
Last changed    : 6/28/2017 3:14:12 PM by SYSTEM
                  (modified after loading)
Method Info     : standby -menetelmä
=====

```



```

=====
                        Area Percent Report
=====

```

```

Sorted By      :      Signal
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	0.089	BB S	0.0295	1.16997e7	6.65161e6	99.87312
2	0.854	BV X	0.1145	476.54828	51.23869	0.00407
3	1.629	VB X	0.2900	8325.16602	338.39148	0.07107
4	2.866	BV	0.0964	823.26440	105.03874	0.00703
5	3.190	VB	0.0964	4591.62354	592.46918	0.03920
6	3.505	BB	0.0616	20.47970	4.29842	0.00017

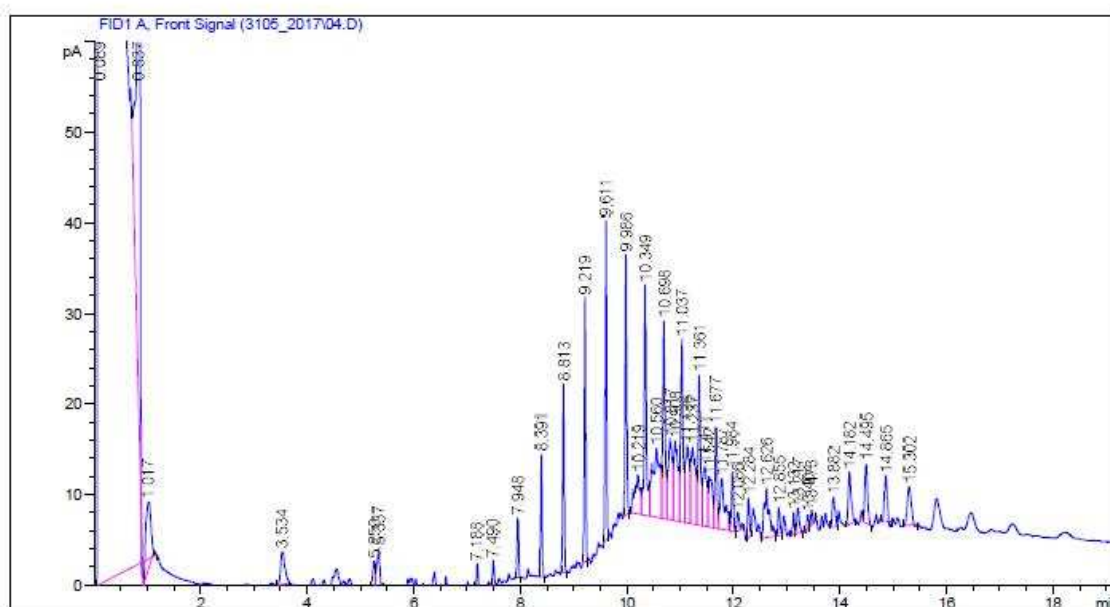
Valkovaseliinin kromatogrammi

Data File C:\CHEM32\1\DATA\3105_2017\04.D
 Sample Name: valkovaseliini

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line :    4
Acq. Instrument : 7890A                      Location  : Vial 104
Injection Date  : 5/31/2017 12:55:31 PM      Inj       :    1
                                           Inj Volume: 1 µl

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HILLIVEDYT.M
Last changed    : 5/31/2017 11:38:13 AM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\STANDBY.M
Last changed    : 5/31/2017 2:46:58 PM by SYSTEM
                (modified after loading)
Method Info     : standby -menetelmä
  
```



=====
 Area Percent Report
 =====

Sorted By : Signal
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	0.089	BB S	0.0296	1.19420e7	6.74719e6	99.98741
2	0.837	BV T	0.0758	232.03203	41.78576	0.00194
3	1.017	VB T	0.1146	53.49520	7.46143	0.00045
4	3.534	BB	0.0736	20.08625	3.51599	0.00017
5	5.250	BV	0.0467	9.36280	2.90031	7.839e-5
6	5.337	VB	0.0555	16.77074	4.20996	0.00014

Parafiiniöljyn kromatogrammi

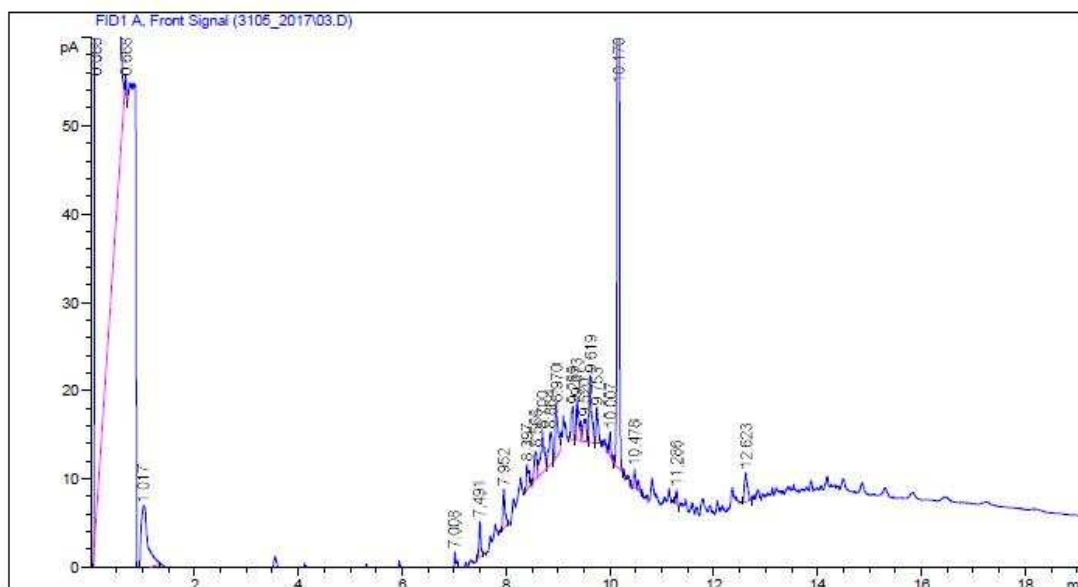
Sample Name: parafiini

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line :    3
Acq. Instrument : 7890A                      Location  : Vial 103
Injection Date  : 5/31/2017 12:30:15 PM      Inj       :    1
                                           Inj Volume: 1 µl

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HIILIVEDYT.M
Last changed    : 5/31/2017 11:38:13 AM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\STANDBY.M
Last changed    : 5/31/2017 2:48:34 PM by SYSTEM
                (modified after loading)
Method Info     : standby -menetelmä
=====

```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====

```

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	0.088	BB S	0.0296	1.19159e7	6.74253e6	99.99477
2	0.668	BB	0.0147	2.00627	2.00575	1.684e-5
3	1.017	BB	0.1228	66.28928	7.17521	0.00056
4	7.008	BB	0.0404	6.17680	2.16028	5.183e-5
5	7.491	BB	0.0357	10.01847	4.07736	8.407e-5
6	7.952	BB	0.0418	12.39850	4.40848	0.00010

FT-öljyn tislausalitteen ja tisleen (0,05 bar) kromatogrammit

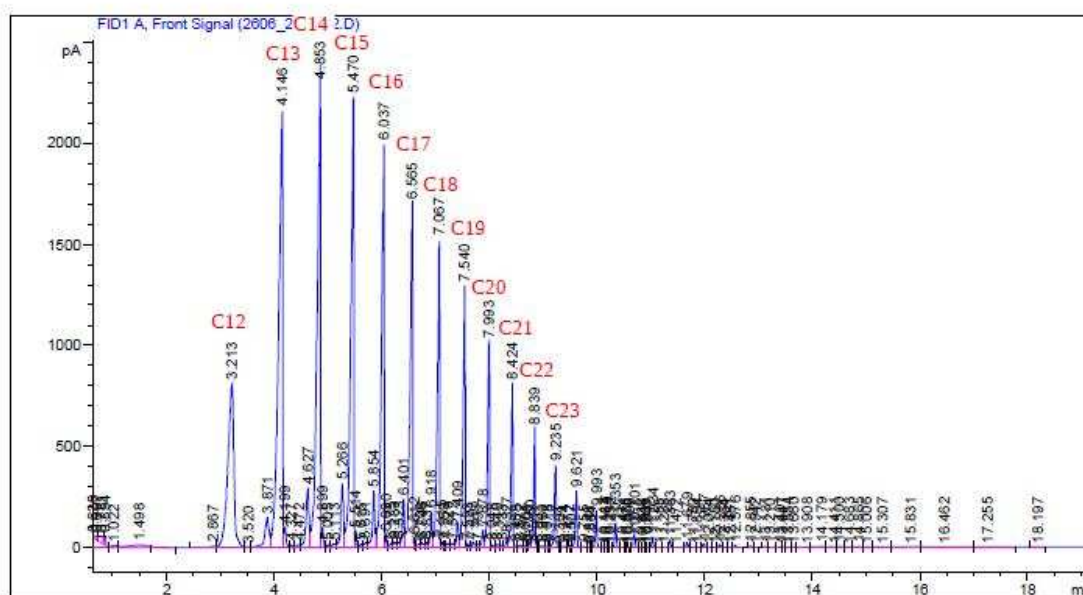
Sample Name: FTalite

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line :    2
Acq. Instrument : 7890A                      Location  : Vial 102
Injection Date  : 6/26/2017 1:55:27 PM        Inj       :    1
                                           Inj Volume: 1 µl

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HIILIVEDYT.M
Last changed    : 5/31/2017 11:38:13 AM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\STANDBY.M
Last changed    : 6/26/2017 2:30:51 PM by SYSTEM
                  (modified after loading)
Method Info     : standby -menetelmä
=====

```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====

```

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	0.089	BB S	0.0295	1.17352e7	6.68605e6	99.36591
2	0.628	BV T	0.0439	8.80114	3.34044	7.452e-5
3	0.697	VV T	0.0410	57.29086	17.16007	0.00049
4	0.781	VV T	0.0806	202.94276	32.16445	0.00172
5	0.854	VV T	0.0389	99.17281	42.48262	0.00084
6	1.022	VV T	0.1021	69.21684	8.95869	0.00059

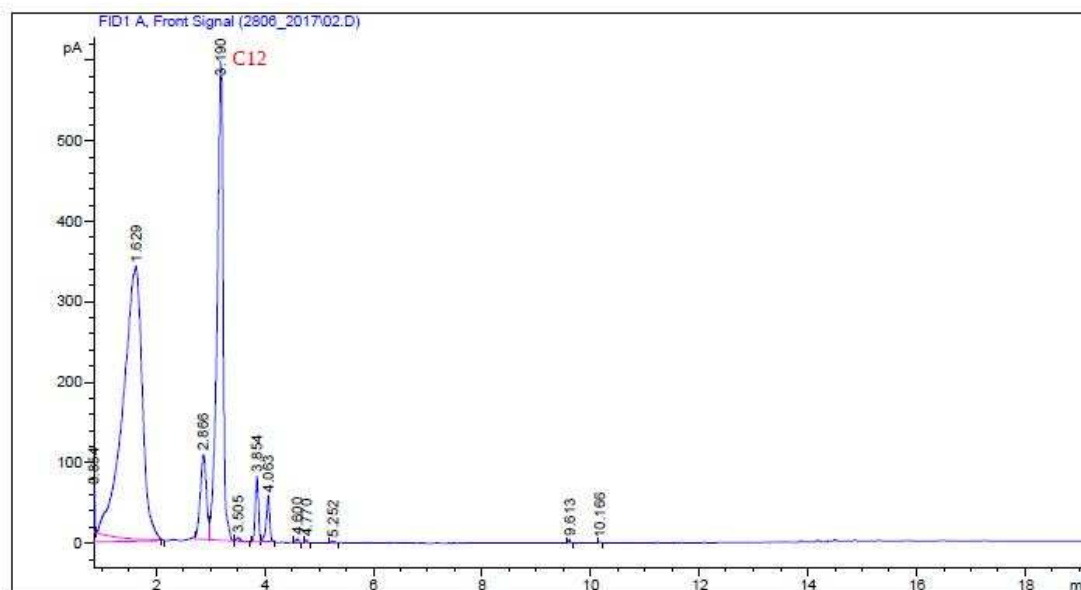
Sample Name: FT_tisle

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line :    2
Acq. Instrument : 7890A                      Location  : Vial 102
Injection Date  : 6/28/2017 2:45:38 PM        Inj       :    1
                                           Inj Volume: 1 µl

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\HIILIVEDYT.M
Last changed    : 6/26/2017 2:23:46 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\STANDBY.M
Last changed    : 6/28/2017 3:14:12 PM by SYSTEM
                  (modified after loading)
Method Info     : standby -menetelmä
=====

```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====

```

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	0.089	BB S	0.0295	1.16997e7	6.65161e6	99.87312
2	0.854	BV X	0.1145	476.54828	51.23869	0.00407
3	1.629	VB X	0.2900	8325.16602	338.39148	0.07107
4	2.866	BV	0.0964	823.26440	105.03874	0.00703
5	3.190	VB	0.0964	4591.62354	592.46918	0.03920
6	3.505	BB	0.0616	20.47970	4.29842	0.00017